Über die Metallverbindungen des Thiopyrins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Ludwig Salfeld
aus Mainz.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1910.

Ref.: Herr Professor Dr. **A. Michaelis.**

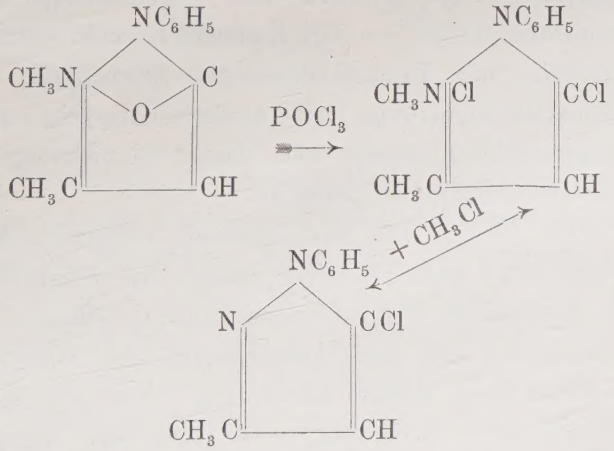
Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553620_0037

Einleitung.

Michaelis und Pasternack[1] erhielten bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Antipyrin im Einschmelzrohr, später mit gleichem Erfolge im offenen Gefäße bei 150°, zwei Verbindungen: das feste Chlormethylat des 1-Phenyl, 3-Methyl, 5-Chlorpyrazols, kurz Antipyrinchlorid genannt und das ölige 1-Phenyl, 3-Methyl, 5-Chlorpyrazol selbst, das schon von Michaelis und Röhmer[2] durch Wechselwirkung von Phosphoroxychlorid und 1-Phenyl, 3-Methyl, 5-Pyrazolon gewonnen wurde.



[1] Berichte 32, 2406.
[2] Berichte 31, 2007.

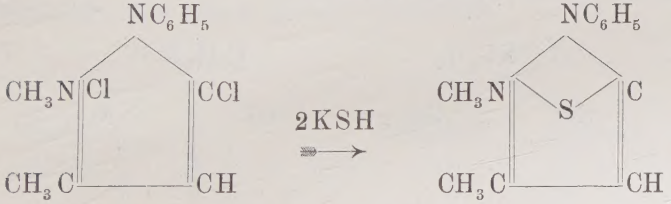
Dabei entsteht das Chlorpyrazol als Nebenprodukt durch Abspaltung von Methylchlorid aus Antipyrinchlorid. Durch eine rückläufige Reaktion kann auch wieder Antipyrinchlorid erhalten werden. Dieser Vorgang verläuft analog den trialkylierten Aminen so, daß das Methylchlorid sich in 2-Stellung additionell bindet, wodurch das Stickstoffatom aus seiner Dreiwertigkeit in die Fünfwertigkeit übergeht. Das Antipyrinchlorid ist also ein quaternäres Ammoniumsalz. In diesem stehen die beiden Chloratome in 2,5-Stellung. Werden die Halogenatome durch ein zweiwertiges Radikal ersetzt, wie Sauerstoff, Schwefel, Selen, den Imidrest oder Anilorest, so bildet sich eine Brücke in 2,5-Stellung. Dieser Reihe von Verbindungen gab Michaelis den Klassennamen Pyrine. Aus Antipyrinchlorid entsteht mit Natriumhydroxyd oder Silberoxyd Antipyrin — ein Anhydrid des entsprechenden Ammoniumhydroxydes —, mit Kaliumhydrosulfid entsteht Thiopyrin, mit Kaliumhydroselenid Selenopyrin, mit Ammoniak Iminopyrin, mit Anilin Anilopyrin. Das Antipyrinchlorid könnte man, obiger Bezeichnung gemäß, als Dichlorpyrin auffassen.

Die Pyrine, bis jetzt speziell Antipyrin, Antipyrinchlorid[1] und Thiopyrin haben die Eigenschaft, mit Metallsalzen Doppelverbindungen zu bilden. Die Untersuchung der Metallverbindungen des Thiopyrins ist Gegenstand dieser Abhandlung. Das zu diesem Zwecke nötige Thiopyrin wurde nach den Angaben

---

[1] Versuche von Rosenthal im hiesigen Laboratorium.

von Michaelis und Bindewald[1] hergestellt, die hier in Kürze wiederholt sein mögen. Antipyrin wird am Rückflußkühler fünf Stunden lang mit der anderthalbfach molekularen Menge Phosphoroxychlorid auf 150° erhitzt, das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegossen und das gebildete Chlorpyrazol teils im Scheidetrichter von der wässerigen Lösung getrennt, teils durch Ausäthern entfernt. Die von Chlorpyrazol befreite Lösung wird mit Natriumkarbonat neutralisiert, auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und dem Rückstande das Antipyrinchlorid mit absolutem Alkohol entzogen. Der alkoholische Auszug wird eingeengt, mit Kaliumsulfhydrat versetzt und das gebildete Thiopyrin durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

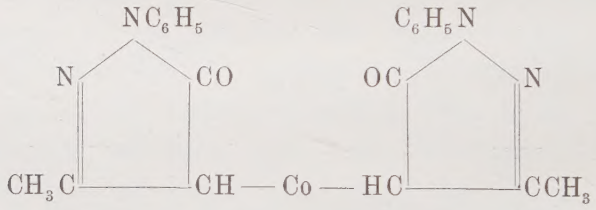


Obschon das Thiopyrin neutral reagiert, ist es eine Base und gibt mit Säuren wohlcharakterisierte Salze, sowie mit Metallsalzen meist schön kristallisierte, vielfach prächtig gefärbte Doppelverbindungen. Von den Doppelsalzen sind wohl zu unterscheiden die Metallsalze von Pyrazolonen und Thiopyrazolonen, die, da die 2-Stellung unbesetzt ist, in 4-Stellung ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom besitzen. Die in

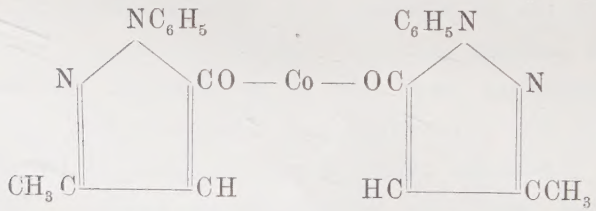
[1] Berichte 32, 2406; Annalen 320, 4.

4-Stellung befindliche Methylengruppe bedingt die sauren Eigenschaften dieser Körpergruppe, da in allen organischen Verbindungen, die neben einer Ketongruppe eine Methylengruppe enthalten, ein oder beide Wasserstoffatome dieses Radikals durch Metall ersetzbar sind, z. B. im Acetessigester und Acetylaceton. Doch können diese Verbindungen auch in der Enolform reagieren; in diesem Falle würde das Metall an Sauerstoff gebunden sein.

So stellte Knorr[1] durch Wechselwirkung des Natriumsalzes des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolons mit Kobalt-, Kupfer-, Uran- und Silbersalzen Schwermetallsalze her, die zum Teil charakteristisch gefärbt sind, sich aus heißem Wasser aber nicht umkristallisieren lassen, da sie dissoziieren, z. B.

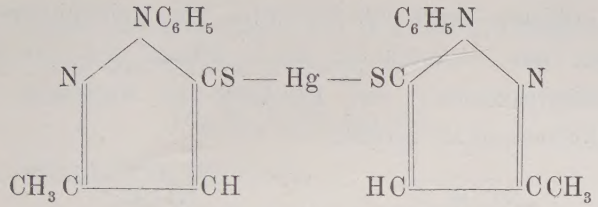


oder:

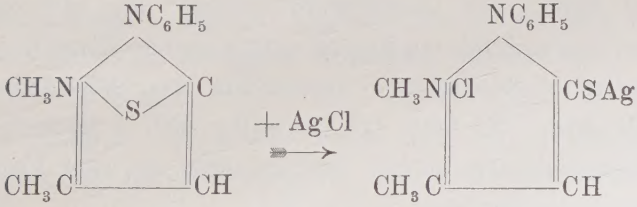


[1] Annalen 238, 152.

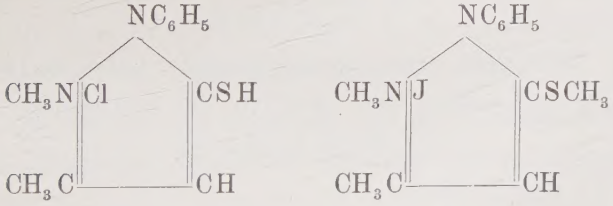
Weiterhin stellten Michaelis und Pander[1] ein Quecksilbersalz des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Thiopyrazolons von folgender Formel dar:



Im Gegensatz hierzu lagern die Pyrine, in denen also die 2-Stellung durch ein Radikal besetzt ist, Metallsalze an. Doch ist diese Anlagerung, auf Thiopyrin bezogen, nicht als bloße Addition aufzufassen. Vielmehr wird dabei die Brücke der 2,5-Stellung aufgerissen und das Kathion bindet die freie Valenz des Schwefels, das Anion die des Stickstoffs.

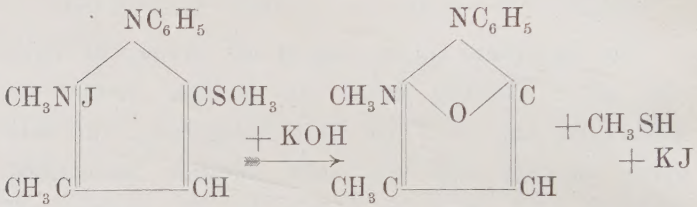


Diese Anlagerung geschieht analog der Bildung des salzsauren Salzes und der Einwirkung von Jodmethyl.



[1] Annalen 361, 267.

Daß diese Bindung bei dem Jodmethylat, wie die Formulierung zeigt, stattfindet, daß sich also das Methyl an Schwefel, das Jod an Stickstoff anlagert, ist erwiesen durch das Verhalten von Kaliumhydroxyd gegen das Jodmethylat des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-thiopyrazolons[1], das hierdurch in Antipyrin und Methylmercaptan zerfällt.



Die ersten dieser Verbindungen wurden von Michaelis und Bindewald erhalten; diese stellten das Silber- und Quecksilberdoppelsalz[2] dar, die eine der oben angeführten Formel entsprechende Konstitution besitzen. Schindler[3] untersuchte das Silberdoppelsalz näher. Er fand, daß Chlorsilber sich in wässeriger Thiopyrinlösung auflöst und gelangte zu zwei Chlorsilberverbindungen.

Beim Zusammenschmelzen molekularer Mengen bildete sich das Salz

$$C_{11}H_{12}N_2SAgCl,$$

bei Eintragung von überschüssigem AgCl zu einer wässerigen Lösung von Thiopyrin die Verbindung

$$(C_{11}H_{12}N_2S)_3(AgCl)_2.$$

[1] Annalen 320, 15.
[2] Annalen 320, 12.
[3] Dissertation, Rostock 1906.

Er untersuchte dann ferner näher das Silbernitratthiopyrin,

$$C_{11}H_{12}N_2SAgNO_3 \cdot H_2O,$$

das bereits von Michaelis und Bindewald dargestellt war, sowie das Silbersulfatthiopyrin,

$$(C_{11}H_{12}N_2S)_2Ag_2SO_4,$$

das Silberhydroxydthiopyrin

$$(C_{11}H_{12}N_2S)_3(AgOH)_2$$

und andere. In den Thiopyrinmetallverbindungen ist ein Molekül Metallsalz mit einem oder zwei Molekülen Thiopyrin in Reaktion getreten. Eine Gesetzmäßigkeit findet hierbei nicht statt, da die Salze der Metalle Quecksilber, Blei, Gold ein Molekül Thiopyrin enthalten, während Kupfer, Zink, Zinn, Arsen, Antimon, Wismut, Uran, Mangan, Kobalt, Kadmium und Platin sich mit zwei Molekülen Thiopyrin vereinigen. Auch Schuyten hat schon beim Antipyrin diese Eigenartigkeit, speziell des Kupfers, festgestellt, indem sich Kupfersalicylat[1] mit einem Molekül Antipyrin, dagegen Kupferchlorid[2] mit zwei Molekülen Antipyrin verbindet. Diese Ungesetzmäßigkeit wird noch erhöht durch das eigenartige Verhalten des Quecksilberoxyds gegen Thiopyrin, da das Monomercurioxydthiopyrin noch ein zweites Molekül Quecksilberoxyd aufzunehmen imstande ist.

Es ist auch von Interesse, daß die zwischen Metall und Nichtmetall stehenden Elemente Arsen, Antimon

[1] Centralblatt 98, (2) 704.
[2] Centralblatt 99, (2) 37.

und Wismut mit Thiopyrin Doppelverbindungen zu bilden vermögen.

Bei der Herstellung der Doppelverbindungen wurde verschieden verfahren und zwar meist so, daß die in einem organischen Lösungsmittel am schwersten lösliche Komponente im Überschuß angewandt wurde, in Wasser dagegen die am leichtesten lösliche.

Die meisten organischen Lösungsmittel erwiesen sich zum Umkristallisieren nicht geeignet. Es wurde meist Wasser und Alkohol, oder ein Gemisch beider, mit der betreffenden Säure des Metallsalzes angesäuert, verwendet. Besonders aus Wasser wurden prächtige Kristalle erhalten.

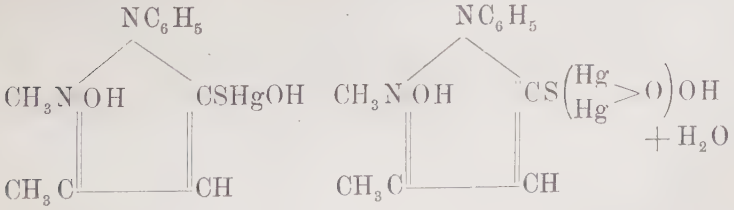
Es seien noch die Eigenschaften der einzelnen Verbindungen näher besprochen.

Vom Kupfer war nur die Kupferchloridverbindung zu fassen, während die des Kupferbromids und des Kupfersulfats nicht isoliert werden konnten, obschon auch hier Einwirkung stattfand. So löst sich Kupfersulfat zum Teil beim Kochen in absolut alkoholischer Thiopyrinlösung, trotzdem Kupfersulfat in absolutem Alkohol völlig unlöslich ist. Die Farbe des Kupferchlorids ist hellgrün, wogegen das Doppelsalz bernsteingelbe Farbe besitzt, sich aber in Wasser grün löst. Diese Farbenänderung rührt daher, daß das Doppelsalz ohne Wasser kristallisiert — wasserfreies Kupferchlorid ist gelbbraun — und beim Zusammentreffen mit Wasser dissoziiert, wodurch die grüne Farbe der Kupfersalze erscheint. In der Lösung der Doppelverbindung ist Kupfer nicht als komplexes Jon ent-

halten, da es durch alle bekannten Reaktionen nachweisbar ist. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Kupferchloridantipyrin. Das von Schuyten[1] dargestellte Antipyrinmetallsalz bildet rubinrote Nadeln, löst sich in Wasser grün und gibt dann alle Reaktionen des Kupfers.

Die Halogenverbindungen vom Zink und sein Nitrat gaben nicht hygroskopische Verbindungen, obschon reine Halogenzinksalze an der Luft leicht zerfließlich sind. Die Zinknitratverbindung bildet wohlausgebildete meßbare Kristalle.

Das Quecksilber bildet drei Halogendoppelverbindungen, von denen merkwürdigerweise das Jodidsalz wie die beiden Analogen weiß ist. Mercurioxyd löst sich in wässeriger Thiopyrinlösung mit safrangelber Farbe bei Anwendung molekularer Mengen zu löslichem Monomercurioxydthiopyrin, das aber nur durch Eindampfen der Reaktionsflüssigkeit zu erhalten war. Beim Kochen mit überschüssigem Quecksilberoxyd nimmt die Thiopyrinlösung noch ein weiteres Molekül auf; nach dem Eindunsten resultiert dann unlöslich gewordenes Dimercurioxydthiopyrin, das auch fähig ist, zwei Moleküle Kohlensäure zu addieren.



[1] Centralblatt 99, (2) 37.

Theoretisch ließe sich die Bindung des Quecksilberoxyds im Dimercurioxydthiopyrin ähnlich erklären, wie dies von Hofmann und Marburg[1] für Millons Base

$$NH_2OH\begin{pmatrix}Hg\\Hg\end{pmatrix}>O\Big)$$

geschieht.

Die Zinnhalogenide, die als solche leicht zersetzlich sind, ergeben mit Thiopyrin an der Luft beständige Verbindungen, Stannichloridchlorwasserstoff einen weißen, Stannichlorid einen hellgelben, Stannibromid einen postkutschengelben, und Stannijodid einen schokoladenbraunen, schwerlöslichen Körper.

Die Herstellung von Doppelverbindungen des Bleicyanids, -ferrocyanids, -fluorids, -chromats und anderer gelang nicht. Auch bromsaures Blei in wässeriger Lösung mit wässeriger Thiopyrinlösung zusammengebracht wird reduziert unter Oxydation des Thiopyrins. Dagegen wurden kristallinische beständige Verbindungen mit den Halogenbleisalzen erhalten, die bedeutend schwerer löslich sind, wie reines Halogenblei. Essigsaures Blei und Bleinitrat lösen sich in Thiopyrinchloroformlösung auf; nach dem Abdunsten der Reaktionsflüssigkeit resultieren zu einem zitronengelben, sehr hygroskopischen Glase erstarrende Oele.

Ein besonderes Merkmal der Wismutthiopyrine ist ihre Farbe, beziehungsweise Farbenänderung beim Übergang in basisches Salz.

[1] Annalen 305, 191.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2BiCl_3$

wasserhelle Kristalle, unbeständig.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2BiCl_2OH$

hellorange Pulver, beständig.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2BiBr_3$

hellgelbe Nadeln, unbeständig.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2BiBr_2OH$

orangefarben, beständig.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2BiJ_3$

tiefdunkelrot, unbeständig.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2BiJ_2OH$

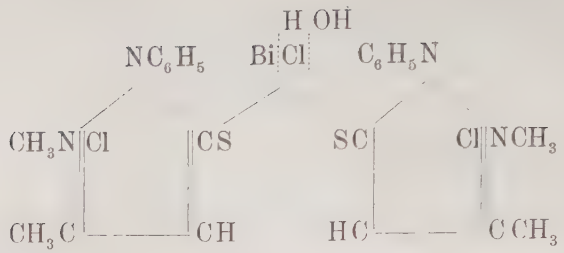
leuchtend scharlachrot, beständig.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2Bi(NO_3)_3$

rotgelb, hygroskopisch, unbeständig.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2Bi(OH)_2NO_3$

purpurrot, leicht löslich, hygroskopisch.



Die rosa gefärbten Manganhalogenide, wie Manganchlorid und Manganbromid bilden mit Thiopyrin seegrüne, bez. gelbgrüne, leichtlösliche, meßbar kristallisierte Doppelverbindungen.

Die rotgefärbten Kobaltsalze zeichnen sich durch prächtige Farbenumbildung in den Doppelsalzen aus. Sie gehen durch alle Stufen des Grün, vom zartesten Saftgrün bis zum leuchtenden Smaragdgrün. Kobaltochloridthiopyrin kristallisiert aus Alkohol wasserfrei in großen lasurblauen Platten, während -Bromid und -Jodid wasserfrei grün gefärbt sind. Die Lösungen der Kobaltdoppelsalze in wenig Wasser sind grün, welche Farbe beim Verdünnen in Rosa umschlägt.

Eisenverbindungen des Thiopyrins, sowie Benzoate und Phosphate aller versuchten Metalle ließen sich nicht darstellen. Auch Schuyten[1] hatte mit den Benzoaten aller auch von mir angewandten Metalle bei Antipyrin negative Resultate.

Die Analysen wurden teils direkt, teils durch Zerstörung der Substanz mit rauchender Salpetersäure

[1] Centralblatt 99, (2) 38.

im Einschmelzrohr ausgeführt, auch einfache Zerstörung der Substanz mit rauchender Salpetersäure im Becherglas oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat wurde vorgenommen. Dies ist im praktischen Teil dieser Arbeit im speziellen erörtert. Erwähnen will ich noch eine einfache und gute Zerstörung mit 30prozentigem Wasserstoffsuperoxyd durch Übergießen der trockenen Substanz im geräumigen Becherglas. Es entsteht eine heftige Reaktion, bei der sich ein starker Isonitrilgeruch bemerkbar macht.

Tabellarische Übersicht der vom Thiopyrin addierten Metalle, geordnet nach Gruppen des periodischen Systems.

1. Gruppe	2. Gruppe	3. Gruppe	4. Gruppe
Kupfer	Zink		Zinn
Silber[1]	Kadmium		Blei
Gold[2]	Quecksilber		

5. Gruppe	6. Gruppe	7. Gruppe	8. Gruppe
Arsen	Uran	Mangan	Nickel
Antimon			Kobalt
Wismut			Platin[3]

[1] Schindler, Dissertation Rostock 1906.
[2] Annalen 320, 12.
[3] Annalen 320, 11.

Experimenteller Teil.

Versuche mit Metallen der I. Gruppe des periodischen Systems.

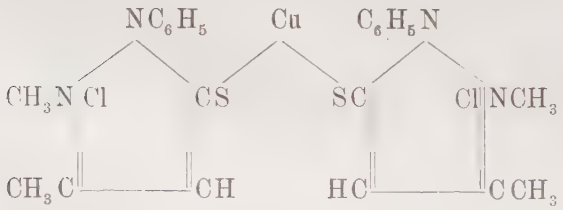
Salzbildendes Verhalten gegen Thiopyrin.

Positiv:	Negativ:
Cu	Li
Ag	Na
Au	Rb
	Cs

Versuche mit Kupfer.

Kupferchloridthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2CuCl_2$. Mol. Gew. 542,85.



Kupferchlorid $CuCl_2$ wurde in wenig absolut alkoholischer Salzsäure gelöst und einer absolut alkoholischen Thiopyrinlösung zugesetzt. Bald schieden

sich aus der schmutzig tiefgrünen Mutterlauge gelbe Kristalle ab, die auf Ton getrocknet wurden. Zur Reinigung wurden sie aus absolutem Alkohol, dem etwas absolut alkoholische Salzsäure zugesetzt war, umkristallisiert und so in prachtvollen großen, bernsteingelben Kristallen erhalten. (S. Tafel I.) Zur Befreiung von etwa anhaftender Salzsäure wurden sie einige Tage über Kalihydrat aufbewahrt. Sie lösen sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, nur wenig in heißem Chloroform. Aus der Alkohol- oder Chloroformlösung ist die Verbindung durch absoluten Äther als gelber amorpher Niederschlag fällbar. Ihre Lösungen zeigen alle Reaktionen der Kupfersalze. Aus der wässerigen schwach salzsauren heißen Lösung ist das Kupfer ohne vorherige Zerstörung der organischen Substanz durch Schwefelwasserstoff quantitativ und wohl kristallinisch fällbar. Für sich im Schmelzröhrchen erhitzt, zeigten die Kristalle bei 210° glatten Schmelzpunkt.

Kupferbestimmung als CuO:

I. 0,2040 Substanz ergaben 0,0288 CuO,
II. 0,2762 Substanz ergaben 0,0394 CuO.

Berechnet	Gefunden:
für $(C_{11}H_{12}N_2S)_2CuCl_2$:	bei I. 11,28 % Cu,
11,72 % Cu.	bei II. 11,40 % Cu.

Chlorbestimmung nach Carius:

0,4012 Substanz gaben 0,2108 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
12,99 % Cl.	13,06 % Cl.

Andere Kupfersalze lieferten keine kristallinischen Verbindungen, deutliche Einwirkung aber war in fast allen Fällen festzustellen. Kupferbromid $CuBr_2$ in bromwasserstoffsaurer Lösung gibt mit schwach bromwasserstoffsaurer Thiopyrinlösung eine schmutzig braune, ölige Fällung. Das abgeschiedene sehr dünnflüssige Öl zeigt keine Neigung zum Kristallisieren. Nach einigen Tagen war es unter Abscheidung von Thiopyrinkristallen zersetzt.

Auch wenn man Kupfersulfat, das von Alkohol auch nicht in Spuren aufgenommen wird, mit alkoholischer Thiopyrinlösung oder mit Thiopyrinchloroformlösung einige Zeit am Rückflußkühler erhitzt, läßt sich im Filtrat mit Schwefelwasserstoff sowohl wie mit Ammoniak Kupfer nachweisen. Ein Doppelsalz aus dem nach Abdunsten des Alkohols hinterbliebenen grünen Öl zu isolieren, gelang nicht. Es war wie die eben erwähnte Verbindung mit Kupferbromid nach kurzer Zeit unter Abscheidung von reinem Thiopyrin zersetzt.

Die Salze des Lithium, Natrium, Rubidium, Caesium waren ohne Einwirkung auf Thiopyrin.

Versuche mit Silber.

Silberverbindungen des Thiopyrins sind teils von Michaelis und Bindewald[1], teils von Michaelis und Schindler[2] schon eingehend besprochen worden, desgleichen die

[1] Annalen 320, 12.
[2] Dissertation, Rostock 1906.

Versuche mit Gold.

Das Golddoppelsalz $(C_{11}H_{12}N_2SHCl)AuCl_3$ oder Chlorgoldchlorwasserstoffthiopyrin Mol. Gew. 544,25, entsteht beim tropfenweisen Zusatz einer salzsauren Lösung des Thiopyrins als voluminöser fleischfarbener Niederschlag. Es wurde festgestellt, daß sich dieser Niederschlag in überschüssiger salzsaurer Thiopyrinlösung auflöste und dann nicht mehr als fester Körper zu isolieren war. Nach dem Auswaschen im Vakuum auf Ton getrocknet und für sich im Schmelzröhrchen erhitzt, zersetzte sich das Goldsalz bei 100 °.

Goldbestimmung als Metall:

I. 0,3240 Substanz ergaben 0,1166 Au,

II. 0,4012 Substanz ergaben 0,1442 Au.

Gefunden:	Berechnet
bei I. 35,99 % Au,	für die obige Formel:
bei II. 35,94 % Au.	36,23 % Au.

Versuche mit Metallen der II. Gruppe des periodischen Systems.

Salzbildendes Verhalten gegen Thiopyrin.

Positiv:	Negativ:
Zink	Magnesium
Cadmium	Calcium
Quecksilber	Strontium
	Baryum

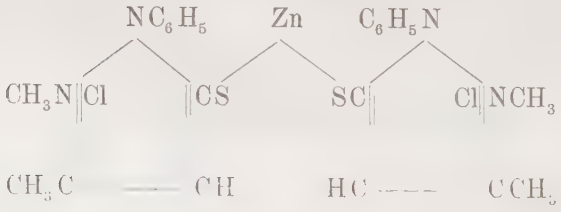
Versuche mit Zink.

Die Zinksalze des Thiopyrins bilden sich durchweg sehr leicht. Es sind weiße Körper, teils von sehr großem, teils von sehr geringem Kristallisationsvermögen. An der Luft sind sie meist, besonders die halogenwasserstoffsauren Doppelsalze, beständig, ganz im Gegensatz zu reinem Chlor-, Brom- oder Jodzink.

Die Bestimmung des Zinks wurde derart ausgeführt, daß die Substanz im geräumigen Becherglas mit rauchender Salpetersäure übergossen und diese dann auf dem Wasserbade verjagt wurde. Es wurde konzentrierte Salzsäure zugefügt, auf dem Wasserbade eingedampft, mit Wasser aufgenommen und das Zink mit Natriumkarbonat gefällt. Gewogen wurde das Zink als Oxyd.

Chlorzinkthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2ZnCl_2$. Mol. Gew. 544,77.



Eine konzentrierte, schwach salzsaure Chlorzinklösung wurde tropfenweise unter Umrühren in eine schwach salzsaure wässerige Lösung von Thiopyrin

eingetragen. Die Bildung von basischem Chlorzink wurde durch den Zusatz der Salzsäure verhindert. Die Flüssigkeit bleibt einen Augenblick klar und scheidet dann das Chlorzinkthiopyrin in feinen weißen Nädelchen aus, die abgesaugt, mit schwacher Salzsäure und dann mit Wasser nachgewaschen und auf Ton getrocknet wurden. Aus viel, schwach salzsäurehaltigem Wasser umkristallisiert, wurde die Verbindung rein vom Schmelzpunkt 126° erhalten.

Die Chlorzinkverbindung ist löslich in Wasser, weniger in Alkohol, nur sehr wenig in Chloroform, nicht in Toluol, Ligroin und anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

An der Luft ist sie beständig.

Zinkbestimmung als ZnO:

I. 0,6242 Substanz ergaben 0,0912 ZnO,
II. 0,7098 Substanz ergaben 0,1052 ZnO.

Gefunden:	Berechnet:
Bei I. 11,74 % Zn,	12,00 % Zn.
Bei II. 11,91 % Zn.	

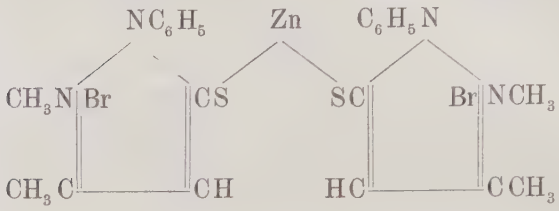
Chlorbestimmung nach Carius:

0,5500 Substanz ergaben 0,2864 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
12,87 % Cl.	13,02 % Cl.

Bromzinkthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2ZnBr_2$. Mol. Gew. 633,78.



Die Darstellung geschah analog dem vorigen Salz. Schwach bromwasserstoffsaure wässerige Bromzinklösung wurde wässeriger, mit HBr angesäuerter Thiopyrinlösung so lange zugesetzt, bis eine Fällung nicht mehr eintrat. Es entstand ein schwerer weißer Niederschlag, welcher zuerst mit HBr-haltigem Wasser, dann mit destilliertem Wasser nachgewaschen und zur Entfernung der letzten etwa anhaftenden Spuren von HBr über Kalihydrat getrocknet wurde. In viel bromwasserstoffsäurehaltigem Wasser ist die Verbindung löslich und wurde hieraus rein vom Schmelzpunkt 244° erhalten. In Alkohol ist sie sehr schwer löslich, in Chloroform nur in Spuren, in Ligroin, Toluol u. a. unlöslich. An der Luft ist sie beständig.

Zinkbestimmung als ZnO:

I. 0,8922 Substanz ergaben 0,1086 ZnO,
II. 0,9610 Substanz ergaben 0,1204 ZnO.

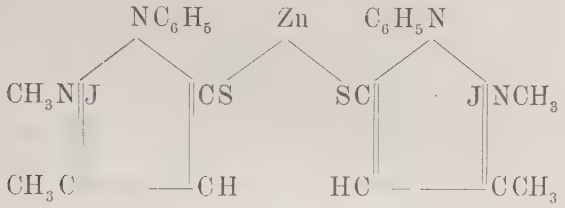
Gefunden:	Berechnet:
bei I. 9,78 % Zn,	10,32 % Zn.
bei II. 10,07 % Zn.	

Brombestimmung nach Carius:
0,6228 Substanz ergaben 0,3706 AgBr.

Gefunden:	Berechnet:
25,32 % Br.	25,23 % Br.

Jodzinkthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2ZnJ_2$. Mol. Gew. 727,8.



Der Körper fällt ebenso wie das Bromzinkthiopyrin beim Zusammenbringen der wässerigen mit farbloser Jodwasserstoffsäure angesäuerten Lösungen der beiden Komponenten aus. Er ist, wie der vorige ein schwerer, weißer, mikrokristallinischer Niederschlag, nur von noch geringerer Löslichkeit. Er wurde auf dem Büchnerschen Trichter gesammelt, mit jodwasserstoffhaltigem und dann mit reinem Wasser nachgewaschen und über Kalihydrat getrocknet. Sein Schmelzpunkt liegt bei 261 °. In Wasser und Alkohol ist er auch bei Zusatz von HJ in der Wärme nur schwer löslich, Chloroform nimmt Spuren, Ligroin, Toluol u. a. nehmen nichts auf. An der Luft ist er beständig.

Zinkbestimmung als ZnO:
I. 0,7552 Substanz ergaben 0,0862 ZnO,
II. 0,9202 Substanz ergaben 0,1054 ZnO.

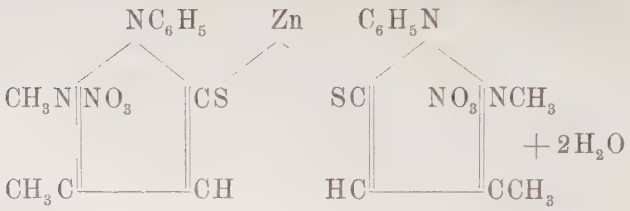
Gefunden:	Berechnet:
bei I. 9,17 % Zn,	8,99 % Zn.
bei II. 9,20 % Zn.	

Jodbestimmung nach Carius:
0,3338 Substanz ergaben 0,2176 AgJ.

Gefunden:	Berechnet:
35,22 % J.	34,89 % J.

Zinknitratthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2Zn(NO_3)_2 + 2H_2O$. Mol. Gew. 633,97.



Das Nitrat ist die am leichtesten kristallisierende Zinkverbindung des Thiopyrins. Verdünnte wässerige Thiopyrinlösung wurde in wässerige Zinknitratlösung, der einige Tropfen verdünnte Salpetersäure zugesetzt wurden, eingegossen. Eine an der Einfallstelle entstehende milchige Trübung, die sofort wieder verschwindet, zeigte die entstandene Reaktion an. Die Flüssigkeit, die noch überschüssiges Zinknitrat enthielt, wurde über Schwefelsäure unter vermindertem Druck zur Kristallisation gestellt. Schon nach kurzer Zeit war der Körper in wohlausgebildeten wasserhellen Kristallen, die 2 Moleküle Kristallwasser enthielten,

ausgeschieden. Die Kristalle sind sehr wenig widerstandsfähig und verlieren ihr Kristallwasser schon beim Liegen an der Luft oder im Schwefelsäurevakuum. Zur Reinigung wurden sie aus Wasser umkristallisiert und vorsichtig in Filtrierpapierschälchen (Schleicher und Schüll) getrocknet. Für sich im Schmelzröhrchen erhitzt, geben sie bei 95° Wasser ab, um bei 159° zu einer wasserhellen Flüssigkeit zu schmelzen. Alkohol oder Wasser lösen den Körper leicht, Chloroform auch in der Wärme nur in geringer Menge, die anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmittel nehmen auch in der Wärme nichts auf.

(Kristallbeschreibung siehe Tafel II.)

Wasserbestimmung:

I. 0,8506 Substanz = 0,0520 Wasserverlust,
II. 1,1282 Substanz = 0,0698 Wasserverlust.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 6,11 % H_2O, bei II. 6,19 % H_2O.	5,68 % H_2O.

Zinkbestimmung als ZnO:

I. 0,8506 Substanz ergaben 0,1126 ZnO,
II. 1,1282 Substanz ergaben 0,144 ZnO.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 10,64 % Zn, bei II. 10,26 % Zn.	10,32 % Zn.

Schwefelbestimmung nach Carius:

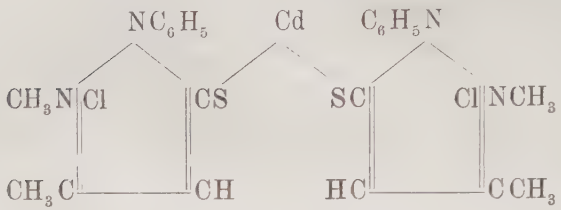
0,5112 Substanz ergaben 0,3928 $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
10,55 % S.	10,11 % S.

Versuche mit Cadmium.

Cadmiumchloridthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2CdCl_2$. Mol. Gew. 591,59.



Eine kalte, wässerige, schwach salzsaure Lösung von Cadmiumchlorid wurde im Überschuß langsam unter Umrühren einer wässerigen Thiopyrinlösung, der gleichfalls wenige Tropfen HCl zugesetzt waren, zugefügt. Der hierbei sich sofort ausscheidende weiße, voluminöse Niederschlag wurde abgenutscht, zuerst zur Entfernung des überschüssigen $CdCl_2$ mit schwach salzsäurehaltigem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und darauf getrocknet. Der Körper wurde aus viel heißem Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden, umkristallisiert und so in feinen weißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 151° erhalten. Es sei bemerkt, daß dieser Schmelzpunkt schon bei dem eingangs erwähnten Rohprodukt, nachdem dies mit salzsäurehaltigem Wasser und Alkohol gewaschen worden war, festgestellt wurde, der Körper also schon auf diese Weise rein, wenn auch nicht kristallisiert zu erhalten war. Wurden zur Darstellung des Cadmiumchloridthiopyrins warme Lösungen angewendet, so konnte eine heftige Reaktion beobachtet

werden. Die Flüssigkeit erhitzt sich außerordentlich stark, gerät ins Sieden, scheidet ein milchig-weißes Öl ab, das beim Erkalten oder beim Reiben mit einem Glasstab über die ganze Fläche erstarrt. Die Bindung des Cadmiums im Cadmiumchloridthiopyrin ist eine sehr feste, durch Schwefelwasserstoff läßt es sich aus der heißen, wässerigen, schwachsauren Lösung nicht quantitativ ausscheiden. Es ist die Zerstörung der organischen Substanz erforderlich, entweder im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure, oder, wie bei den hier erwähnten Cadmiumbestimmungen angewandt, mit konzentriertem 30prozentigem Wasserstoffsuperoxyd (vgl. Theoretischer Teil). Das Cadmiumchloridthiopyrin ist in viel Wasser oder Alkohol, leichter bei Gegenwart von etwas Salzsäure, löslich, in Chloroform in Spuren, in den anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wie Toluol, Benzol u. a., ist es unlöslich.

Cadmiumbestimmung als CdO:

I. 0,6002 Substanz ergaben 0,1294 CdO,
II. 0,5880 Substanz ergaben 0,1262 CdO.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 18,87 % Cd,	19,00 % Cd.
bei II. 18,79 % Cd.	

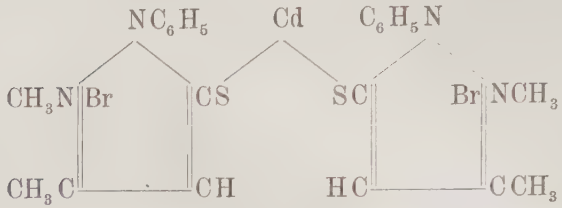
Chlorbestimmung nach Carius:

0,4420 Substanz ergaben 0,2212 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
12,37 % Cl.	11,99 % Cl.

Cadmiumbromidthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2CdBr_2$. Mol. Gew. 680,60.



Die Darstellung des Cadmiumbromidthiopyrins unterscheidet sich nicht von der des Chlorides. Sie wurde analog dieser ausgeführt, der resultierende gelblich-weiße Niederschlag zur Entfernung überschüssigen $CdBr_2$ mit Wasser, das mit HBr angesäuert war, gewaschen, mit Alkohol mehrmals nachgespült und getrocknet. Dann wurde die Verbindung aus viel heißem Wasser, dem etwas HBr zugesetzt war, umkristallisiert und so in gelblich-weißen Nädelchen rein erhalten, die, auf Ton getrocknet, bei 200° glatt schmolzen. Der Körper ist in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich, am leichtesten in schwach HBr haltigem heißem Wasser oder Alkohol, in Chloroform nur in Spuren, in Benzol, Ligroin u. a. nicht löslich. Die bei der Darstellung des Cadmiumchloridthiopyrins beobachtete starke Reaktion beim Zusammenbringen warmer wässeriger Lösungen der beiden Komponenten und die Ausscheidung des Doppelsalzes als erstarrendes Öl, konnte auch hier festgestellt werden. Zur Cadmiumbestimmung wurde auch in diesem Falle die Zerstörung der organischen Substanz mit 30prozentigem Wasserstoffsuperoxyd vorgenommen.

Cadmiumbestimmung als CdO:

I. 0,6138 Substanz ergaben 0,1160 CdO,
II. 0,4908 Substanz ergaben 0,0918 CdO.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 16,54 % Cd, bei II. 16,37 % Cd.	16,51 % Cd.

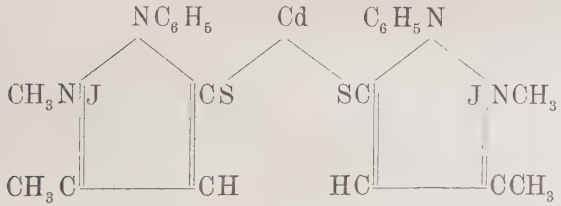
Brombestimmung nach Carius:

0,4122 Substanz ergaben 0,2292 AgBr.

Gefunden:	Berechnet:
23,66 % Br.	23,50 % Br.

Cadmiumjodidthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2CdJ_2$. Mol. Gew. 774,62.



Die Darstellung des Cadmiumjodidthiopyrins weicht von der des Cadmiumchlorid- und -bromidthiopyrins wenig ab. Es wurden wässerige, kalte, zur Vermeidung der Gelbfärbung durch eventuell sich ausscheidendes Jod, nicht mit Jodwasserstoffsäure angesäuerte Lösungen verwendet. Der Körper schied sich sofort als gelbweißer Niederschlag aus, der mit warmem

Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet wurde. Aus viel heißem Wasser kann er mikrokristallinisch erhalten werden und zeigt, wie auch der gereinigte amorphe Niederschlag, den Schmelzpunkt 203°. Die beim Zusammenbringen der warmen wässerigen Lösungen entstehende Reaktion übertrifft die bei den beiden vorigen beschriebene bei weitem an Heftigkeit, derart, daß beim Versuch das Reaktionsgemisch aus dem Probierrohr geschleudert wurde. Der Körper ist noch schwerer löslich, als seine beiden Analogen, ganz im Gegensatz zu seinen Komponenten.

100 Teile H_2O lösen bei 20° 92,60 Teile CdJ_2,
100 Teile H_2O lösen bei 20° 0,0534 Teile $(C_{11}H_{12}N_2S)_2CdJ_2$.

Die organische Substanz wurde zur Metallbestimmung auch hier mit konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd zerstört.

Cadmiumbestimmung als CdO:

I. 0,7356 Substanz ergaben 0,1192 CdO,
II. 0,8420 Substanz ergaben 0,1378 CdO.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 14,19 % Cd, bei II. 14,33 % Cd.	14,51 % Cd.

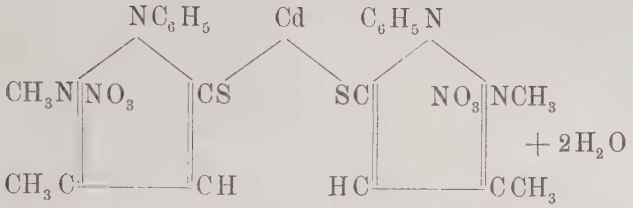
Jodbestimmung nach Carius:

0,5016 Substanz ergaben 0,3016 AgJ.

Gefunden:	Berechnet:
32,50 % J.	32,78 % J.

Kadmiumnitratthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2Cd(NO_3)_2 + 2H_2O$. Mol. Gew. 680,97.



Cadmiumnitrat wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure angesäuert und langsam unter Umrühren einer kalten wässerigen Thiopyrinlösung zugesetzt. Die an der Einfallstelle entstehende, beim Umrühren sofort wieder verschwindende milchweiße Trübung war ein Anzeichen, daß eine Reaktion eingetreten war. Es wurde dann noch so lange Cadmiumnitratlösung zugesetzt, bis beim Eingießen keine Trübung mehr entstand. Die Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und zur Kristallisation beiseite gestellt. Schon nach kurzer Zeit schossen große, wasserhelle Tafeln an, die, von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, flüchtig mit Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet wurden. Zur Reinigung wurden sie aus Wasser umkristallisiert. Namentlich wurden aus stark verdünnter Lösung prachtvolle, große, wasserhelle Kristalle erhalten. Sie sind wenig widerstandsfähig, weshalb sie vorsichtig gesammelt werden mußten. Es empfiehlt sich, die Kristalle nicht länger als eben nötig zu trocknen — wozu am besten Schleicher und Schüllsche Filtrierpapierschälchen verwendet

werden —, weil sie ihre 2 Mol. Kristallwasser schon beim Liegen an der Luft verlieren und sehr bald milchig trübe werden. Im Schwefelsäurevakuum waren sie schon nach einer Stunde vollständig zerfallen. In Wasser und Alkohol sind sie leicht löslich, waren aber aus letzterem nicht mehr schön kristallinisch zu erhalten. Chloroform löst geringe Mengen, die beim Abdunsten des Lösungsmittels als erstarrendes Öl zurückbleiben. Auch beim Überschichten mit wasserfreiem Äther waren aus diesem Öl wohlausgebildete Kristalle nicht zu erzielen. In Benzol, Toluol u. a. sind sie unlöslich. Für sich im Schmelzröhrchen erhitzt, geben sie bei 89° ihr Kristallwasser ab, um bei 120° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit zu schmelzen. (Kristallbeschreibung siehe Tafel III.)

Zur Metallbestimmung wurde auch in diesem Falle die Zerstörung der organischen Substanz mit konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd ausgeführt.

Wasserbestimmung:

I. 0,6248 Substanz = 0,0314 Wasserverlust,
II. 0,9450 Substanz = 0,0464 Wasserverlust.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 5,03 % H_2O, bei II. 4,91 % H_2O.	5,29 % H_2O.

Cadmiumbestimmung als CdO:

I. 0,8820 Substanz ergaben 0,1652 CdO,
II. 0,8052 Substanz ergaben 0,1500 CdO.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{11}H_{12}N_2S)_2Cd(NO_3)_2 + 2H_2O$:
bei I. 16,40 % Cd, bei II. 16,31 % Cd.	16,51 % Cd.

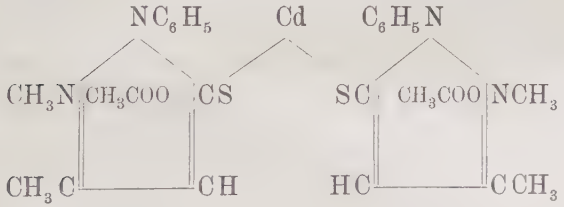
Schwefelbestimmung nach Carius:

0,6410 Substanz ergaben 0,4514 $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
9,67 % S.	9,42 % S.

Cadmiumacetatthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2(CH_3COO)_2Cd$. Mol. Gew. 638,9.



Thiopyrinchloroformlösung wurde mit einem reichlichen Überschuß von Cadmiumacetat versetzt und im Wasserbade am Rückflußkühler einige Stunden lang erhitzt. Die über dem unverbrauchten Cadmiumacetat stehende Flüssigkeit wurde abfiltriert und zur Klärung mit etwas Chlorcalcium versetzt. Schon nach kurzer Zeit entstanden zwei Schichten, die untere das gebildete Cadmiumacetatthiopyrin als farbloses Öl enthaltend, die

obere eine schwache Lösung desselben in Chloroform. Die Flüssigkeiten wurden im Scheidetrichter getrennt und das ölige Cadmiumacetatthiopyrin im Vakuum über Paraffin zur Entfernung des zurückgehaltenen Chloroforms aufbewahrt. Nach einigen Tagen war das Öl über die ganze Fläche zu einem weißen Glase erstarrt. Wohlausgebildete Kristalle konnten nicht erzielt werden, auch nicht beim Überschichten des noch öligen Körpers oder dessen absolut alkoholischer Lösung mit trocknem Äther. Aus Wasser war es nicht kristallisiert zu erhalten. Das Cadmiumacetatthiopyrin wird an der Luft sehr bald feucht; vollkommen trocken schmilzt es bei 149° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol u. a.

Die Zerstörung der organischen Substanz geschah wie bei den vorigen mit konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd.

Cadmiumbestimmung als CdO:

I. 0,5430 Substanz ergaben 0,1104 CdO,
II. 0,6226 Substanz ergaben 0,1235 CdO.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 17,80 % Cd,	17,59 % Cd.
bei II. 17,36 % Cd.	

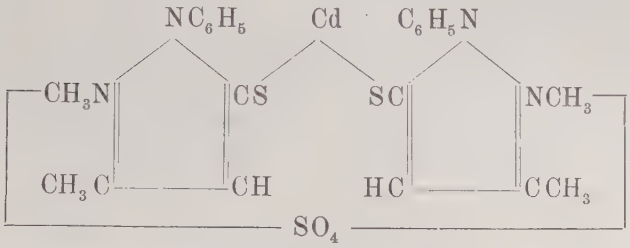
Schwefelbestimmung nach Carius:

0,6928 Substanz ergaben 0,4954 $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
9,82 % S.	10,04 % S.

Cadmiumsulfatthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2CdSO_4$. Mol. Gew. 616,92.



Cadmiumsulfat wurde in Alkohol, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt waren, gelöst und einer kalten alkoholischen Thiopyrinlösung zugesetzt. Nach einiger Zeit schieden sich filzig aussehende und anzufühlende weiße Flocken ab, die sich bei näherer Betrachtung als Nester kleiner Nädelchen zu erkennen gaben. Zur Reinigung wurden sie in Alkohol, dem einige Tropfen verdünnte H_2SO_4 zugesetzt wurden, heiß gelöst, nach dem Auskristallisieren abfiltriert, flüchtig mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Chloroform, nicht in Äther, Ligroin, Toluol u. a. Bei 227° schmelzen sie glatt zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit. Zur Analyse wird die organische Substanz wie vorher durch konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd zerstört.

Cadmiumbestimmung als CdO:

I. 0,6898 Substanz ergaben 0,1430 CdO,
II. 0,4802 Substanz ergaben 0,1016 CdO.

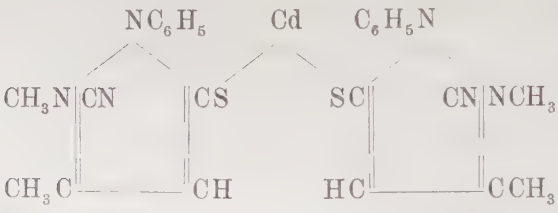
Gefunden:	Berechnet:
bei I. 18,16 % Cd,	18,22 % Cd.
bei II. 18,52 % Cd.	

Schwefelbestimmung nach Carius:
0,4202 Substanz ergaben 0,3168 $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
10,35 % S.	10,40 % S.

Cyancadmiumthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2Cd(CN)_2$. Mol. Gew. 572,77.



Cyancadmium wurde mit überschüssiger konzentrierter alkoholischer Thiopyrinlösung einige Zeit im Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Beim Erkalten schied sich das gebildete Cyancadmiumthiopyrin am Boden des Gefäßes als wasserhelles Öl ab, das von der überstehenden Flüssigkeit getrennt wurde. Es wurde zur Entfernung des überschüssigen Thiopyrins mit wenig Alkohol gewaschen und im Exsikkator beiseite gestellt, worin es nach längerer Zeit fest wurde. An der Luft neigte es nicht zur Kristallisation. Unter Äther gerieben wurde das ölige Produkt leicht fest. An Stelle einer alkoholischen läßt

sich mit dem gleichen Erfolge eine Chloroformlösung verwenden. Das Cyancadmiumthiopyrin ist ein weißer mikrokristallinischer Körper, der bei 70° zu einer klaren wasserhellen Flüssigkeit schmilzt. Es ist in Wasser und Alkohol, besonders in der Wärme, löslich, auch Chloroform löst ihn in der Wärme relativ reichlich, um ihn beim Erkalten fast gänzlich wieder als Öl abzuscheiden. Ligroin, Toluol u. a. lösen ihn nicht. Er wird schon durch schwache Säuren unter Abscheidung von HCN zersetzt.

Cadmiumbestimmung als CdO:

I. 0,4850 Substanz ergaben 0,1116 CdO,
II. 0,5256 Substanz ergaben 0,1190 CdO.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 20,14 % Cd, bei II. 19,82 % Cd.	19,62 % Cd.

Schwefelbestimmung nach Carius:

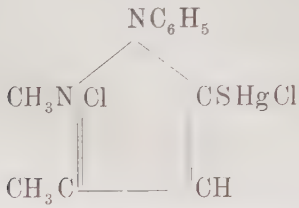
0,4052 Substanz ergaben 0,3342 $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
11,32 % S.	11,19 % S.

Versuche mit Quecksilber.

Mercurichloridthiopyrin.

$C_{11}H_{12}N_2SHgCl_2$. Mol. Gew. 475,04.



Das Mercurichloridthiopyrin wurde bereits von Michaelis und Bindewald[1] hergestellt und ist dort schon näher besprochen. Auch meine Analysen bestätigten die von Michaelis angegebene Formel. Der Körper wurde auch aus dem im folgenden erwähnten Monomercurioxyd- und Dimercurioxydthiopyrin erhalten. Für sich im Schmelzröhrchen erhitzt, zersetzt er sich bei 280°.

In kaltem Wasser ist er fast unlöslich, in viel heißem Wasser auch bei Gegenwart von HCl nur schwer löslich, heißer Alkohol löst ihn etwas leichter, Chloroform nimmt Spuren, Ligroin, Toluol u. a. nehmen nichts auf.

Zur Metallbestimmung wurde die organische Substanz nach der von Schiff[2] angegebenen Methode zerstört.

Quecksilberbestimmung als HgS:

I. 0,4190 Substanz ergaben 0,2078 HgS,

II. 0,6800 Substanz ergaben 0,3342 HgS.

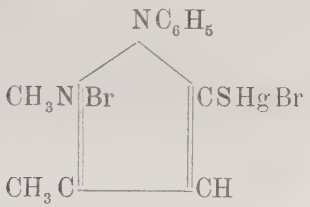
[1] Annalen 320, 12.

[2] Annalen 316, 247.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 42,74 % Hg.	
bei II. 42,35 % Hg.	42,10 % Hg.

Mercuribromidthiopyrin.

$C_{11}H_{12}N_2SHgBr_2$. Mol. Gew. 564,15.



Die Darstellung geschah analog dem vorigen durch Zusammenbringen von wässerigen, mit einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure versetzten Lösungen von Mercuribromid und Thiopyrin. Der Körper fällt als gelblichweißer käsiger Niederschlag sofort aus und kristallisiert aus viel. schwach HBr-haltigem Wasser in feinen gelblichweißen Nädelchen, die bei 232° unter Zersetzung schmelzen.

Der Körper läßt sich auch sofort kristallinisch erhalten, wenn man zu einer Lösung von Thiopyrin in Alkohol ätherische Mercuribromidlösung zufügt. Man wäscht zur Entfernung etwa überschüssigen Mercuribromids und Thiopyrins erst mit Äther, dann mit Chloroform und zur Entfernung des letzteren wieder mit Äther. Der Körper ist in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich, nur schwer löslich in viel heißem Wasser oder Alkohol. Chloroform löst Spuren, Ligroin,

Benzol u. a. nehmen nichts auf. Aus der mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhaltenen Lösung ist das Quecksilber durch H_2S quantitativ fällbar.

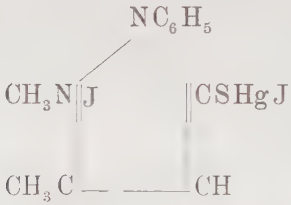
Quecksilberbestimmung als Sulfid:

I. 0,5644 Substanz ergaben 0,2354 HgS,
II. 0,8120 Substanz ergaben 0,3356 HgS.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 35,94 % Hg, bei II. 35,61 % Hg.	35,45 % Hg.

Mercurijodidthiopyrin.

$C_{11}H_{12}N_2SHgJ_2$. Mol. Gew. 658,17.



Das Mercurijodidthiopyrin fällt beim Zusammenbringen von alkoholischen Lösungen von Thiopyrin und Mercurijodid sofort als schwerer, weißer Niederschlag aus. Es ist in Kaliumjodidlösung nicht löslich und läßt sich auch durch Versetzen von Mercurijodidjodkaliumlösung mit Thiopyrinlösung erhalten. Wie die beiden vorigen Halogenquecksilberthiopyrine läßt es sich in kleinen gelb-weißen Nädelchen aus viel, mit einigen Tropfen HJ angesäuertem, heißem Wasser kristallinisch erhalten. Für sich im Schmelzröhrchen

erhitzt, schmilzt die Verbindung bei 172° unter Zersetzung. In Alkohol und Wasser ist sie in der Kälte fast unlöslich, in der Wärme nur schwer löslich, Chloroform löst geringe Mengen Toluol, Ligroin u. a. auch nicht Spuren.

Zur Analyse wurde die organische Substanz wie bei der vorigen Verbindung nach Schiff zerstört.

Quecksilberbestimmung als Sulfid:

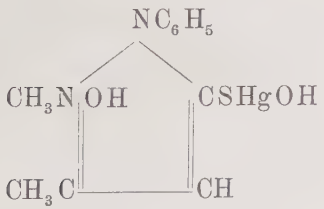
I. 0,6424 Substanz ergaben 0,2238 HgS.
II. 0,5922 Substanz ergaben 0,2112 HgS.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 30,02 % Hg, bei II. 30,73 % Hg.	30,39 % Hg.

Monomercurioxydthiopyrin.

$C_{11}H_{12}N_2SHg(OH)_2$ oder $C_{11}H_{12}N_2SHgOH_2O$.

Mol. Gew. 438,25.



Michaelis und Schindler[1] stellten durch Behandeln einer wässerigen, konzentrierten Thiopyrinlösung mit Silberoxyd in der Schüttelmaschine und

[1] Dissertation, Rostock 1906.

durch kaltes Verdampfen der gewonnenen braunen Lösung im Vakuum das Silberhydroxydthiopyrin dar. Es lag nahe, Versuche mit Mercurioxyd anzustellen, wobei sich zeigte, daß das Mercurioxyd in Wasser suspendiert, ähnlich wie das Silberoxyd gewissermaßen als Hydroxyd reagierte. Zunächst wurden zwei Proben in kalter und heißer Lösung angesetzt.

A.

Genau gewogene molekulare Mengen Thiopyrin und Mercurioxyd wurden mit Wasser in einem geräumigen Gefäß in der Schüttelmaschine behandelt. Die Flüssigkeit beginnt sofort stark zu schäumen und nach 72 Stunden war das Quecksilberoxyd vollständig in Lösung gegangen. Die entstandene dunkelsafrangelbe Lösung zeigte gegen Lakmus sowohl wie Phenolphtalein stark alkalische Reaktion. Durch Essigsäure geht die dunkelsafrangelbe Farbe ins Blaßgrüne über.

B.

Genau gewogene Mengen Thiopyrin (= 1 Mol.) wurden in warmem Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und mit der nötigen Vorsicht unter Umrühren allmählich mit 1 Mol. Mercurioxyd versetzt. Das Quecksilberoxyd wurde von der Thiopyrinlösung begierig aufgenommen, das Endprodukt war das gleiche wie beim Versuch A.

Die Lösungen wurden zunächst bis zur vollständigen Klärung drei Tage stehen gelassen, dann wurde filtriert. Es zeigte sich, daß die Lösungen kaum mehr alkalisch reagierten, nach weiteren

24 Stunden war die alkalische Reaktion gänzlich verschwunden. Es wurde vermutet, daß die Lösungen Kohlensäure aus der Luft aufgenommen hatten, was sich auch bestätigte. Erhitzte man die Lösung bis zum Sieden und setzte dann Phenolphthaleinlösung zu, so trat eine starke Rotfärbung ein, die schon beim Erkalten etwas blasser wurde und nach zwei Tagen gänzlich verschwunden war. Setzte man zu der Lösung Essigsäure, so trat Aufbrausen ein, Barytwasser wurde getrübt.

Beide Lösungen wurden zur Trockne gebracht, Lösung A durch kaltes Verdampfen unter vermindertem Druck, Lösung B durch Eindunsten auf dem Wasserbade. Das Monomercurioxydthiopyrin blieb als durchsichtiger, glasiger Körper, der sich bald zu bernsteinähnlichen Tränen zusammenballte und leicht von der Unterlage absprang, zurück. Er löst sich leicht in Wasser und nimmt beim Liegen an der Luft Kohlensäure auf. Zur Analyse muß er zerrieben und über Chlorcalcium getrocknet werden, damit mechanisch eingeschlossenes Wasser entfernt wird. Es ist erforderlich, frische Substanz zu verwenden, da sonst die Werte der Quecksilberbestimmung der angezogenen Kohlensäure wegen ungenau werden. Die Wasserbestimmung läßt sich nicht durch direktes Erhitzen der Substanz im Wägeglas auf 100° ausführen, da etwa aufgenommene und dann wieder abgegebene Kohlensäure als Wasserverlust mit in Rechnung gezogen würde. Man geht folgendermaßen vor:

Durch einen beiderseitig durchlöcherten, auf 100 ° eingestellten Trockenofen führt man ein Glasrohr, in dem sich das Schiffchen mit der gepulverten Substanz befindet. Von links wird durch einen Gasometer kohlensäurefreie Luft geleitet, rechts fängt ein gewogenes Chlorcalciumrohr das abgegebene Wasser und ein Natronkalkrohr die Kohlensäure auf. Das Quecksilber wurde als Sulfid nach vorheriger Zerstörung der Substanz mit HCl und $KClO_3$ bestimmt.

Quecksilberbestimmung als Sulfid:

I. 0,9696 Substanz ergaben 0,5234 HgS,
II. 0,8098 Substanz ergaben 0,4244 HgS.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 46,51 % Hg, bei II. 45,16 % Hg.	45,65 % Hg.

Wasserbestimmung:

0,9696 Substanz ergaben 0,0452 Wasser.

Gefunden:	Berechnet:
4,66 % H_2O.	4,11 % H_2O.

Für sich im Schmelzröhrchen erhitzt, zersetzt sich das Monomercurioxydthiopyrin bei 197 °.

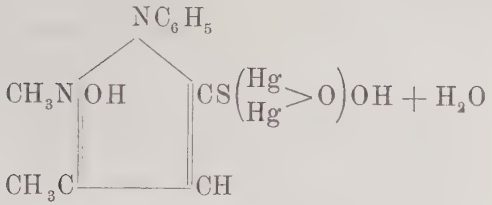
Chlornatriumlösung scheidet einen weißen, unlöslichen Niederschlag, die Halogenwasserstoffsäuren die drei eben erwähnten Halogenquecksilberthiopyrine ab.

Di-Mercurioxydthiopyrin.

$C_{11}H_{12}N_2S(HgO)_2\,2H_2O$ oder

$C_{11}H_{12}N_2S\left(\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}>O\right)(OH)_2 + H_2O.$

Mol. Gew. 672,26.



Versuche zeigten, daß das Thiopyrin resp. das Monomercurioxydthiopyrin imstande ist, noch ein weiteres Molekül HgO aufzunehmen. Das hierbei entstehende Produkt nimmt bei weitem begieriger die Kohlensäure der Luft auf, wie das quecksilberärmere. Es sei vorausgeschickt, daß sich seiner Analyse bei direkter Bestimmung des Quecksilbers aus der Trockensubstanz Schwierigkeiten entgegensetzten, indem stets unbrauchbare Werte gefunden wurden, wahrscheinlich dadurch bedingt, daß sich der Zutritt der Luft bei der Darstellung resp. Analyse des Körpers nicht gänzlich vermeiden ließ und dadurch Kohlensäure aufgenommen war. Aus diesem Grunde wurde die anzuwendende Menge Thiopyrin genau gewogen, in Wasser gelöst und die heiße Lösung in einem 1000 ccm Meßkolben so lange mit fein verteilten HgO versetzt, bis nichts mehr aufgenommen wurde. Nach dem Erkalten wurde bis zur Marke aufgefüllt und von der klaren Lösung eine bestimmte Menge abpipettiert. Hierin wurde das

Quecksilber bestimmt und so berechnet, wieviel Moleküle Thiopyrin und wieviel Moleküle HgO in Reaktion getreten waren. Das Wasser wurde aus dem Trockenrückstand mit dem eben besprochenen Apparat bestimmt, der es zugleich ermöglichte, die aufgenommene Kohlensäure gesondert aufzufangen. Es war dies der einzige Weg, der zum Ziele führte und den ich nach vielen negativen Versuchen, in der Trockensubstanz das Quecksilber zu bestimmen, eingeschlagen habe. Das trockene Dimercurioxydthiopyrin löst sich nicht mehr, wie der Monokörper in Wasser, zerfällt sogar beim Kochen teilweise. Die frisch bereitete Lösung, d. h. also die beim Kochen der beiden Komponenten entstandene Reaktionsflüssigkeit verhält sich gegen Lakmus und Phenolphthalein genau wie die der Monoverbindung. Engt man aber die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zu dicker Sirupkonsistenz ein und setzt Phenolphthalein zu, so wird man in der Wärme allerdings noch etwas Rotfärbung wahrnehmen können, beim Erkalten ist sie jedoch verschwunden. Der Körper hat also schon reichlich Kohlensäure angezogen. Das Monomercurioxydthiopyrin löst sich noch, gänzlich eingetrocknet. sehr leicht und zeigt noch stark alkalische Reaktion, zieht also bei weitem weniger leicht Kohlensäure an.

Dampft man die Flüssigkeit ein, so entsteht zunächst ein dickflüssiges Öl, dann ein fester Kuchen, den man in Stücken herausschneiden kann, als Endprodukt resultieren teils Tränen, teils Lamellen, die beide die eigenartige mechanische Eigenschaft besitzen, mit außerordentlicher Gewalt zu zerspringen, wobei die

Teilchen aus einem ziemlich hohen Becherglas herausgeschleudert werden. Für sich im Schmelzröhrchen erhitzt, zersetzt sich der Körper bei 224°.

Er ist in allen Lösungsmitteln unlöslich. Die Halogenwasserstoffsäuren liefern mit der frischen Reaktionsflüssigkeit die schon erwähnten Mercurichlorid-, -bromid- und -jodidthiopyrine neben reinem Mercurichlorid, -bromid oder -jodid.

Bestimmung des Quecksilbers:

1000 ccm der frisch bereiteten Lösung enthielten 2,3416 Thiopyrin.

Zur Analyse in Anwendung gebracht zweimal je 100 ccm.

Gefunden bei I. 0,5278 HgS.
Gefunden bei II. 0,5290 HgS.

ad I. 0,5278 HgS = 0,4912 HgO,
ad II. 0,5290 HgS = 0,4923 HgO.

Gefunden:	Berechnet für 1 Mol. Thiopyrin und 2 Mol. HgO:
bei I. 67,71 % HgO,	67,01 % HgO.
bei II. 67,77 % HgO.	

Der Inhalt aus dem Meßkolben wurde nun eingedunstet und zerrieben in dem besprochenen Apparat zur Wasserbestimmung verwendet.

Wasserbestimmung:

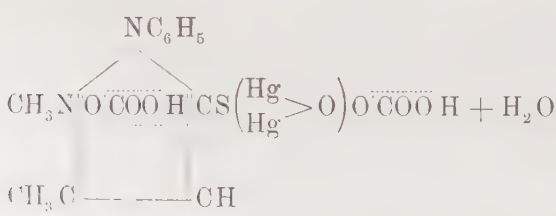
2,4492 Substanz ergaben 0,1398 Wasser.

Gefunden:	Berechnet für 1 Mol. Thiopyrin, 2 Mol. HgO und 2 Mol. H_2O:
5,71 % H_2O.	5,36 % H_2O.

Es wäre physiologisch von Wert gewesen, eine organische Quecksilberverbindung von solch hohem Hg-Gehalt in die Heilkunde einführen zu können. Herr Professor Dr. Kobert hat im hiesigen Institut für Pharmakologie und physiologische Chemie diesbezügliche Versuche an Kaninchen angestellt, die leider an der Unlöslichkeit des Körpers in Chlornatriumlösung, resp. Fällung desselben durch die NaCl-haltige Blutflüssigkeit scheiterten. Bei der Tötung der Tiere zeigte sich, daß die durch die Wirkung des Chlornatriums entstandene Chlorverbindung dicht bei der Injektionsstelle abgelagert war. Die Tiere waren körperlich sonst nicht im geringsten ungünstig beeinflußt.

Kohlensäure-Dimercurioxydthiopyrin.

$C_{11}H_{12}N_2S(HgO)_2(CO_2)_2\,2H_2O$. Mol. Gew. 760,26.



Der Körper wird dargestellt durch Sättigen der Reaktionsflüssigkeit des Dimercurioxydthiopyrins mit

Kohlensäure. Die Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingedampft, die entstandenen Tränen zerrieben und zur Entfernung des zurückgehaltenen Wassers über Chlorcalcium getrocknet. Der Zersetzungspunkt liegt bei 240°.

Die Bestimmung der Kohlensäure und des Wassers geschah in dem schon beschriebenen Apparat.

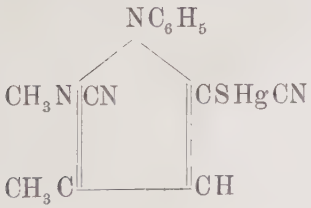
2,1502 g Substanz lieferten:

0,2460 CO_2,
0,1118 H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
11,44 % CO_2,	11,58 % CO_2,
5,20 % H_2O.	4,74 % H_2O.

Mercuricyanidthiopyrin.

$C_{11}H_{12}N_2SHg(CN)_2$. Mol. Gew. 456,22.



Alkoholische Lösung von Thiopyrin wird im Überschuß einer alkoholischen Lösung von Mercuricyanid zugefügt, wobei eine milchige Trübung entsteht. Die Mischung klärt sich bald und setzt ein farbloses Öl ab, das von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und

zur Befreiung vom zurückgehaltenen Alkohol einige Zeit im Schwefelsäurevakuum aufbewahrt wurde. Durch Reiben mit einem Glasstab wird das Öl über die ganze Fläche fest. Der Körper wurde in Alkohol gelöst und die Lösung mit Äther vorsichtig überschichtet, wodurch er schon nach einigen Stunden in schönen, großen, weißen Nadeln abgeschieden wurden. In Wasser und Alkohol ist er, besonders in der Wärme, leicht löslich, in Chloroform löst er sich schwer, in Benzol und Ligroin ist er unlöslich. Bei 171° schmilzt er glatt zu einer farblosen Flüssigkeit. Er läßt sich auch leicht durch Zusammenschmelzen eines fein gepulverten Gemisches von Thiopyrin und Mercuricyanid im Ölbade erhalten.

Die organische Substanz wurde zur Bestimmung des Quecksilbers mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zerstört.

Quecksilberbestimmung als Sulfid:

I. 0,7220 Substanz ergaben 0,3656 HgS,
II. 0,5408 Substanz ergaben 0,2758 HgS.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 43,63 % Hg, bei II. 43,94 % Hg.	43,84 % Hg.

Versuche mit Metallen der III. Gruppe des periodischen Systems,

wie Aluminium, Bor, Thallium, führten zu keinem Resultat.

Versuche mit Metallen der IV. Gruppe des periodischen Systems.

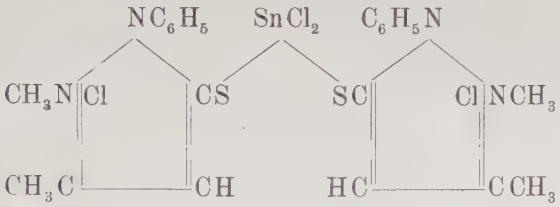
Salzbildendes Verhalten gegen Thiopyrin.

Positiv:	Negativ:
Sn,	Si.
Pb.	

Versuche mit Zinn.

Stannichloridthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2SnCl_4$. Mol. Gew. 669,26.



Zu einer Lösung von Thiopyrin in reichlich Chloroform wurde unter Umrühren und Kühlung so lange vorsichtig wasserfreies Zinnchlorid tropfenweise zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Der ausgeschiedene amorphe zitronengelbe Niederschlag wurde erst mit Chloroform und dann mit Äther gewaschen und getrocknet. Er ist in allen Lösungsmitteln unlöslich. Mit Wasser zerfällt er, besonders beim Kochen, sofort. Für sich im Schmelzröhrchen erhitzt, schmilzt er glatt bei 242°.

An der Luft ist das Doppelsalz beständig. Zur Analyse wurde es mit Salzsäure und Kaliumchlorat

zerstört und so eine klare Lösung erhalten. Die Bestimmung des Zinns wurde als SnO_2 ausgeführt, die Chlorbestimmung durch Erhitzen im Einschmelzrohr auf 250°, wobei sich neben Chlorsilber Zinnsäure abschied, die leicht durch das Filter ging. Es wurde deshalb so verfahren, daß der Rohrinhalt mit Ammoniak versetzt und zur Klärung zunächst beiseite gestellt wurde. Dann wurde abfiltriert, mit Ammoniak nachgewaschen und mit NO_3H wieder gefällt.

Zinnbestimmung als SnO_2:

I. 0,5602 Substanz ergaben 0,1252 SnO_2,
II. 0,4848 Substanz ergaben 0,1068 SnO_2.

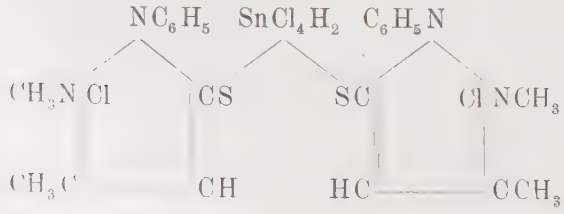
Gefunden:	Berechnet:
bei I. 17,61 % Sn,	17,78 % Sn.
bei II. 17,36 % Sn.	

Chlorbestimmung nach Carius:
0,3576 Substanz ergaben 0,3052 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
21,10 % Cl.	21,19 % Cl.

Stannichloridchlorwasserstoffthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2SnCl_6H_2$. Mol. Gew. 742,18.



Wasserfreies Zinnchlorid wurde in Salzsäure eingegossen und die Lösung im Überschuß unter Umrühren mit einer Lösung von Thiopyrin in reichlich Salzsäure versetzt. Der Körper fiel unter heftiger Reaktion sofort als schneeweißer, voluminöser Niederschlag aus. Durch wiederholtes Dekantieren mit konzentrierter Salzsäure wurde das überschüssige salzsaure Thiopyrin ausgewaschen, dann wurde der Körper über H_2SO_4 und KOH zur Entfernung der anhaftenden Salzsäure getrocknet. Heiße Salzsäure löst ihn schwer, ohne ihn aber kristallinisch abzuscheiden. In Wasser ist er ohne Zersetzung nicht löslich, in Alkohol, Äther, Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln ist er unlöslich. Für sich im Schmelzröhrchen erhitzt, schmilzt er bei 236° zu einer klaren, safrangelben Flüssigkeit. An der Luft ist er beständig.

Zinnbestimmung als SnO_2:

I. 0,7852 Substanz ergaben 0,1582 SnO_2,
II. 0,5636 Substanz ergaben 0,1134 SnO_2.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 15,88 % Sn, bei II. 15,86 % Sn.	16,04 % Sn.

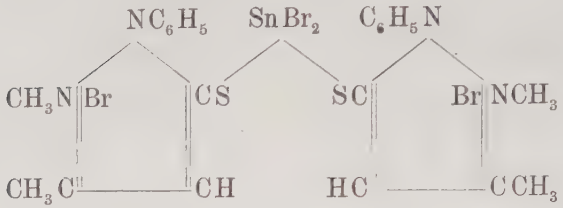
Chlorbestimmung nach Carius:

I. 0,5758 Substanz ergaben 0,6620 AgCl,
II. 0,9004 Substanz ergaben 1,0336 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 28,43 % Cl, bei II. 28,38 % Cl.	28,67 % Cl.

Stannibromidthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2SnBr_4$. Mol. Gew. 847,12.



Zinnbromid wurde unter trockenem Chloroform fein zerrieben und im Überschuß mit trockener Thiopyrinchloroformlösung versetzt. Bei genügend starker Verdünnung und unter Kühlung fällt das Stannibromidthiopyrin sofort als postkutschengelber mikrokristallinischer Niederschlag sonst als erstarrendes gelbes Öl aus. Zur Entfernung des überschüssigen Thiopyrins wurde der Körper mit Chloroform nachgewaschen und dann getrocknet. Er ist, wie die vorigen, in allen Lösungsmitteln unlöslich, stark verdünnte Bromwasserstoffsäure löst in der Hitze geringe Mengen. Mit Wasser zerfällt er, besonders beim Kochen, sofort. An der Luft verändert er sich nicht. Er schmilzt, für sich erhitzt, glatt bei 256°.

Zinnbestimmung als SnO_2:

I. 0,9606 Substanz ergaben 0,1752 SnO_2,
II. 0,6104 Substanz ergaben 0,1062 SnO_2.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 14,37 % Sn,	14,05 % Sn.
bei II. 13,71 % Sn.	

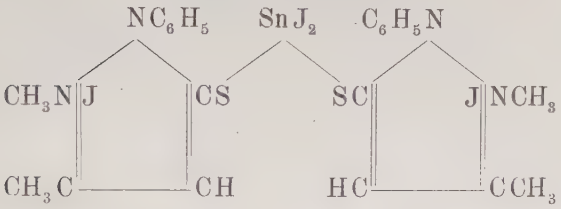
Brombestimmung nach Carius:

0,4525 Substanz ergaben 0,4006 AgBr.

Gefunden:	Berechnet:
37,67 % Br.	37,76 % Br.

Stannijodidthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2SnJ_4$. Mol. Gew. 1035,16.



Stannijodid wurde in Chloroform gelöst und mit Thiopyrinchloroformlösung im Überschuß versetzt. Die anfangs klare Lösung scheidet schon nach einigen Minuten das Stannijodidthiopyrin als rostfarbenen mikrokristallinischen Niederschlag ab. Er wurde zur Entfernung des überschüssigen Thiopyrins mit Chloroform gewaschen und dann getrocknet. In Wasser zerfällt er, besonders beim Kochen, wie die anderen Zinnthiopyrinverbindungen, sofort. In heißem Alkohol, Chloroform, Ligroin ist er etwas löslich, in Äther ist er unlöslich. Für sich im Schmelzröhrchen erhitzt, schmilzt er glatt bei 115°. An der Luft ist er beständig.

Zinnbestimmung als SnO_2:

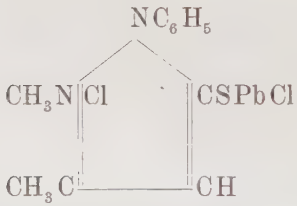
I. 0,4442 Substanz ergaben 0,0628 SnO_2,
II. 0,9608 Substanz ergaben 0,1430 SnO_2.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 11,14 % Sn,	11,50 % Sn.
bei II. 11,73 % Sn.	

Versuche mit Blei.

Bleichloridthiopyrin.

$C_{11}H_{12}N_2SPbCl_2$. Mol. Gew. 481,96.



Bleichlorid (1 Mol.) wurde in Wasser gelöst und während des Kochens 1 Mol. Thiopyrin zugefügt. Die Lösung färbte sich sofort gelb und schied nach dem Erkalten das Bleichloridthiopyrin in schönen, derben Kristallen aus. Zur Reinigung wurden sie aus 50 %iger Essigsäure umkristallisiert und so in großen, weißen Nadeln erhalten. Sie lösen sich in Wasser in der Wärme ziemlich reichlich, bei 20° lösen 100 Teile Wasser 1,084 Thiopyrinbleichlorid. Alkohol und Chloroform lösen geringe Mengen, die anderen organischen Lösungsmittel, wie Äther, Toluol u. a., nehmen nichts

auf. Durch starke Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung fast alles Blei als Chlorblei aus, durch verdünnte nur teilweise, gegen Schwefelsäure und lösliche Chromate verhält sich das Bleichloridthiopyrin wie die anderen Bleisalze. Bemerkenswert ist das Eintreten einer Dissociation des Körpers in warmer, wässeriger Lösung. Läßt man diese bis einige Grad unter den Siedepunkt des Chloroforms erkalten (zirka 50°) und schüttelt dann aus, so geht ein Teil des Thiopyrins in das Chloroform über. Bei der kalten wässerigen Lösung ist dies nicht der Fall. Auch beim Kochen der trockenen Substanz mit Chloroform geht kein Thiopyrin in dieses über. Die Kristalle verloren auch nach wiederholtem Umkristallisieren nicht an Gehalt, auch ihr Schmelzpunkt blieb unverändert auf 192°.

Man kann den Körper auch erhalten durch Zusammenschmelzen eines in beliebigem Verhältnis hergestellten feinen Gemisches von Chlorblei und Thiopyrin im Ölbade oder über kleiner rußender Flamme des Bunsenbrenners. Das Gemenge schmilzt zu einer klaren zitronengelben Flüssigkeit. Kristallisiert man dann den blaßgelben Schmelzkuchen zunächst aus Wasser, dann aus verdünnter Essigsäure wie vorher, so resultiert reines Bleichloridthiopyrin von unveränderlichem Schmelzpunkt 192°. Eine Verbindung von mehr als einem Molekül $PbCl_2$ mit Thiopyrin war nicht zu erhalten. Zur Bleibestimmung wurde die trockene Substanz mit rauchender Salpetersäure im Becherglas zerstört. Aus heißer, schwach salpetersaurer Lösung fällt das Blei, mit H_2S schön kristallisiert, aus der essigsauren dagegen fast colloidal.

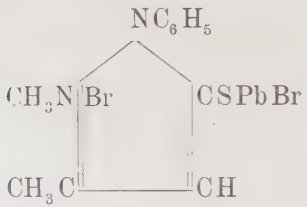
Bleibestimmung als $PbSO_4$
nach vorherigem Fällen als Sulfid:

I. 0,5872 Substanz ergaben 0,3672 $PbSO_4$,
II. 0,4716 Substanz ergaben 0,2954 $PbSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 42,71 % Pb,	42,93 % Pb.
bei II. 42,78 % Pb.	

Bleibromidthiopyrin.

$C_{11}H_{12}N_2SPbBr_2$. Mol. Gew. 570,97.



Thiopyrin (1 Mol.) und Bleibromid (1 Mol.) wurden gesondert in heißem Wasser gelöst und die Thiopyrinlösung der kochenden Brombleilösung zugesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich stark gelb, bleibt einen Augenblick klar, um gleich darauf das gebildete Bleibromidthiopyrin in gelben Schüppchen abzuscheiden. Die Verbindung wurde aus verdünnter Essigsäure in hellkanariengelben Nädelchen rein erhalten. Für sich im Schmelzröhrchen erhitzt, schmilzt sie glatt bei 195° zu einer klaren, rotgelben Flüssigkeit. Der Körper ist in wässeriger Lösung nicht, wie das Chlorbleisalz, dissoziiert, seine

warme wässerig-essigsaure Lösung gibt beim Ausschütteln mit Chloroform kein Thiopyrin an dasselbe ab. Das Brombleithiopyrin erlitt nach mehrfachem Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure sowohl hinsichtlich des Schmelzpunktes, als auch des Gehaltes keine Veränderung.

Es wurde auch hier der gleiche Schmelzversuch wie beim Chlorbleithiopyrin ausgeführt. Die Schmelzkuchen mit überschüssigem Thiopyrin wie mit überschüssigem Chlorblei lieferten nach dem Umkristallisieren aus Wasser und dann aus verdünnter Essigsäure das, auch aus wässeriger Lösung erhaltene Brombleithiopyrin vom Schmelzpunkt 195°. Es ist in heißer verdünnter Essigsäure löslich, schwerer in Wasser, wenig in Alkohol und Chloroform, nicht in Äther, Toluol, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln. Zur Bleibestimmung wurde die organische Substanz im Becherglas mit rauchender Salpetersäure zerstört.

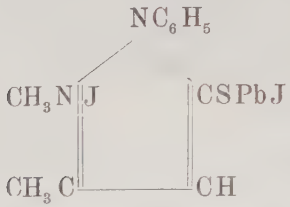
Bleibestimmung als $PbSO_4$
nach vorheriger Fällung als PbS:

I. 0,5220 Substanz ergaben 0,2742 $PbSO_4$,
II. 0,4538 Substanz ergaben 0,2388 $PbSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 35,88 % Pb,	36,24 % Pb.
bei II. 35,94 % Pb.	

Bleijodidthiopyrin.

$C_{11}H_{12}N_2SPbJ_2$. Mol. Gew. 664,75.



Jodblei (1 Mol.) wurde in der hinreichenden Menge Wasser gelöst, gekocht und mit einer Lösung von Thiopyrin (1 Mol.) in Wasser versetzt. Sofort schied sich ein voluminöser, flockiger Niederschlag von postkutschengelber Farbe ab, der abfiltriert und zur Reinigung aus 50prozentiger Essigsäure umkristallisiert wurde, die ihn, wenn auch sehr schwer, von allen Lösungsmitteln am leichtesten aufnimmt. Das Bleijodidthiopyrin scheidet sich bald als Flocken, die sich bei näherer Betrachtung aus feinen Nadeln zusammengesetzt zeigen, ab. Eigentümlicherweise nimmt die Intensität der gelben Farbe bei der Umkristallisation etwas ab, ohne daß der Körper sich verändert hätte. Auch das unreine Rohprodukt zeigte schon den gleichen Schmelzpunkt, wie das umkristallisierte. In der wässerig-essigsauren warmen Lösung ist der Körper nicht, wie das Chlorbleithiopyrin, dissoziiert und gibt beim Ausschütteln mit Chloroform kein Thiopyrin an dasselbe ab. Für sich im Schmelzröhrchen erhitzt, schmilzt der Körper bei 247° zu einer klaren blutroten Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder gelb wird. Schmelzversuche wie bei den beiden eben besprochenen

Analogen, führten auch hier zum gleichen Ziele. Fein gepulverte Gemische beider Komponenten, Thiopyrin und Jodblei im Überschuß, schmolzen im Paraffinbad zu einer blutroten Flüssigkeit, die beim Erkalten gelbe Schmelzkuchen lieferte. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser und dann aus 50prozent. Essigsäure wurde auch hieraus reines Bleijodidthiopyrin vom Schmelzpunkt 247 ° erzielt. Alkohol und Chloroform lösen den Körper in Spuren, Benzol, Toluol u. a. nehmen nichts auf. Zur Bleibestimmung wurde die Substanz im Becherglase mit rauchender Salpetersäure zerstört und zur Verjagung des Jods noch längere Zeit nach dem Eindunsten erwärmt.

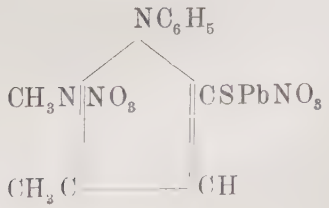
Bleibestimmung als $PbSO_4$
nach vorheriger Fällung als PbS:

I. 0,2846 Substanz ergaben 0,1274 $PbSO_4$,
II. 0,3762 Substanz ergaben 0,1706 $PbSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 30,57 % Pb,	31,13 % Pb.
bei II. 30,97 % Pb.	

Bleinitratthiopyrin.

$C_{11}H_{12}N_2SPb(NO_3)_2$. Mol. Gew. 535,13.



Der Körper wurde auf verschiedene Arten erhalten. Zunächst wurde zu Thiopyrinchloroformlösung im Überschuß Bleinitrat zugefügt, einige Zeit erhitzt und die kalt abfiltrierte, stark gelb gefärbte Lösung durch Zusatz von Chlorcalcium geklärt. Beim Abdunsten hinterblieb ein gelbes Öl, das nicht zur Kristallisation neigte. Im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin schieden sich durch anhaftendes Öl schmierige Kristalle ab, die sehr hygroskopisch waren und sich schon in wenigen Tropfen Wasser lösten. Man erhält den Körper am besten trocken, wenn man ihn in wenig Chloroform löst und mit absolutem Äther wieder ausfällt, dekantiert, mit absolutem Äther wäscht und den ätherfeuchten Niederschlag längere Zeit im Vakuum scharf trocknet. Mit der Luft in Berührung gebracht, zieht er sofort Feuchtigkeit an, weshalb auch bei den Analysen keine guten Werte gefunden wurden. Gießt man eine heiße wässerige Lösung von Bleinitrat in eine heiße wässerige Thiopyrinlösung, rührt um und kühlt gleich stark ab, so trübt sich die Lösung milchig und es setzt sich am Boden sofort das stark gelb gefärbte Doppelsalz als Öl unter der gleichfalls gelben überstehenden Lösung ab. Beide Flüssigkeiten klären sich dabei. Es bedarf einer einmaligen leichten Bewegung, um das abgesetzte gelbe Öl zur Lösung zu bringen. Durch Zusammenschmelzen von Thiopyrin und Bleinitrat im Ölbade oder Wasserbade bildet sich das Bleinitratthiopyrin leicht als Öl, das in Chloroform gelöst und mit trockenem Äther gefällt, das erwähnte reine Produkt liefert, das, ganz trocken, bei 97° schmilzt.

Der Körper ist in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht, in Äther, Ligroin, Benzol in Spuren löslich. Zur Analyse wurde die organische Substanz durch rauchende Salpetersäure, wie oben angegeben, zerstört.

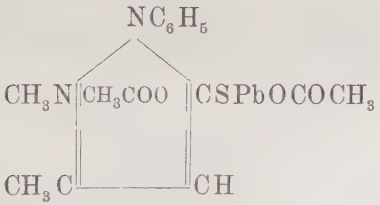
Bleibestimmung als $PbSO_4$
nach vorheriger Fällung als PbS:

I. 0,6616 Substanz ergaben 0,3672 $PbSO_4$,
II. 0,4888 Substanz ergaben 0,2692 $PbSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 37,90 % Pb,	
bei II. 37,62 % Pb.	38,67 % Pb.

Bleiacetatthiopyrin.

$C_{11}H_{12}N_2SPb(CH_3COO)_2$. Mol. Gew. 529,09.



Bleiacetatthiopyrin bildet sich beim Kochen von Thiopyrinchloroformlösung mit wasserhaltigem oder wasserfreiem Bleiacetat, wobei die Thiopyrinlösung das Bleisalz begierig verschluckt. Der Körper ist bei weitem hygroskopischer wie das eben besprochene Nitrat. Er läßt sich auf die gleiche Art fest erhalten, nämlich durch Lösen in wenig Chloroform, Fällen mit trockenem Äther und nachheriges scharfes Trocknen

der noch ätherfeuchten Substanz im Vakuum. Schon beim Einströmen der Luft in den Exsikkator beginnt es zu zerfließen, so daß eine Analyse und die Feststellung des Schmelzpunktes dieser außerordentlich großen Hygroskopizität wegen unmöglich war. Die Annahme der Formel stützt sich lediglich auf einen praktischen Versuch.

Es wurden zwei Proben angesetzt:

A. 1 Mol. Thiopyrin + 1 Mol. Pb-Salz,

B. 1 Mol. Thiopyrin + 2 Mol. Pb-Salz.

Bei Lösung B. konnte das zweite Molekül Bleisalz quantitativ zurückgewonnen werden.

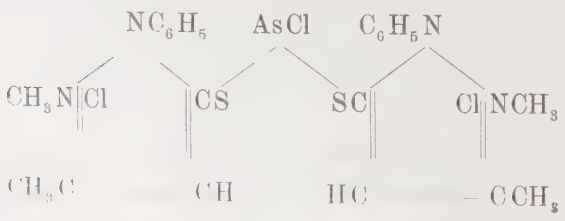
Versuche mit Metallen der V. Gruppe des periodischen Systems.

Salzbildendes Verhalten gegen Thiopyrin.

Positiv:	Negativ:
As,	P.
Sb,	
Bi.	

Arsentrichloridthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2AsCl_3$. Mol. Gew. 589,5.



Arsentrichlorid, in trockenem Äther gelöst, wurde vorsichtig in trockene Thiopyrinchloroformlösung eingegossen. Es entstand eine heftige Reaktion, die Flüssigkeit trübte sich milchartig, um sich gleich darauf wieder zu klären, wobei sich ein Öl abschied, das bald zu einer weißen, glasigen Masse erstarrte. Sie wurde im Mörser unter Äther fein zerrieben, zuerst mit trockenem Chloroform und dann mit absolutem Äther nachgewaschen. Arbeitet man mit sehr verdünnten Lösungen und unter Kühlung, so setzt sich der Körper in feinen Flocken ab, die sich durch Dekantierung mit Äther und Chloroform leicht reinigen lassen. Sie werden abgesaugt und noch feucht im Vakuum getrocknet. Das Arsentrichloridthiopyrin ist ein weißes, feines Kristallmehl, das an der Luft bald Feuchtigkeit anzieht, sich dabei intensiv gelb färbend. Es ist in Wasser leicht löslich, zerfällt aber darin unter Bildung von arseniger Säure. Es ist löslich in Alkohol, in geringer Menge in Chloroform, unlöslich in Benzol, Toluol, Ligroin u. a. Im Schmelzröhrchen für sich erhitzt, färbt es sich bei 85° intensiv zitronengelb, um bei 156° zu einer ebenso gefärbten klaren Flüssigkeit zu schmelzen. Die Bestimmung des Arsens geschah, nach Zerstörung der organischen Substanz mit konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd, als Magnesiumpyroarseniat.

Arsenbestimmung als $Mg_2As_2O_7$:

I. 0,3800 Substanz ergaben 0,0966 $Mg_2As_2O_7$,
II. 0,4102 Substanz ergaben 0,1048 $Mg_2As_2O_7$.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 12,27 % As,	12,72 % As.
bei II. 12,33 % As.	

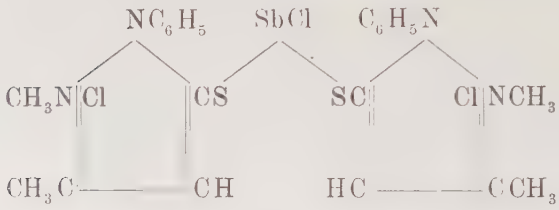
Chlorbestimmung nach Carius:

0,3444 Substanz ergaben 0,2582 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
18,54 % Cl.	18,04 % Cl.

Antimontrichloridthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2SbCl_3$. Mol. Gew. 634,84.



Antimontrichlorid wurde unter Zusatz einiger Tropfen absolut alkoholischer Salzsäure unter Chloroform fein zerrieben. Die Mischung wurde etwas erwärmt und mit überschüssiger warmer Thiopyrinchloroformlösung versetzt. Dabei schied sich das gebildete Antimontrichloridthiopyrin sofort als Öl ab, das beim Reiben mit einem scharfen Glasstab bald zu einem weißen Glase erstarrte. Es wurde im Mörser zerrieben, zur Entfernung des überschüssigen Thiopyrins mit Chloroform nachgewaschen und getrocknet. Für sich im Schmelzröhrchen erhitzt, schmolz der Körper bei 144° zu einer klaren wasserhellen Flüssigkeit.

Aus einer Mischung von 1 Teil absolut alkoholischer Salzsäure und 1,5 Teilen absolutem Alkohol läßt er sich in derben Kristallnadeln vom gleichen Schmelzpunkt erhalten. In Wasser zerfällt er in Thiopyrin und basisches Antimonsalz. Unzersetzt ist er nur in dem erwähnten salzsäurehaltigen Alkohol löslich. Zur Metallbestimmung wurde die organische Substanz mit Salzsäure und $KClO_3$ zerstört.

Antimonbestimmung als Sb_2O_4:

I. 0,5524 Substanz ergaben 0,1304 Sb_2O_4,
II. 0,6240 Substanz ergaben 0,1446 Sb_2O_4.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 18,64 % Sb,	18,93 % Sb.
bei II. 18,30 % Sb.	

Chlorbestimmung nach Carius:

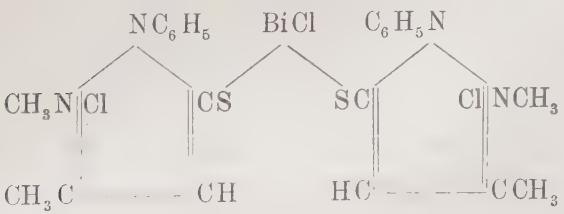
0,4246 Substanz ergaben 0,2836 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
16,51 % Cl.	16,75 % Cl.

Versuche mit Wismut.

Wismutchloridthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2BiCl_3$. Mol. Gew. 723,14.



Wismutchlorid wurde in alkoholischer Salzsäure und Alkohol gelöst und einer alkoholischen mit alkoholischer Salzsäure angesäuerten Thiopyrinlösung zugefügt. Es muß soviel Salzsäure zugegen sein, daß die Flüssigkeit noch klar bleibt. Die Lösung wurde dann im Vakuum zur Kristallisation gestellt und schied schon nach kurzer Zeit den Körper in prachtvollen wasserhellen, großen Kristallen ab, die aus Alkohol, dem die genügende Menge alkoholische Salzsäure zugesetzt war, zur Reinigung umkristallisiert wurden. Zur Entfernung der anhaftenden Salzsäure wurden sie einige Zeit über Kaliumhydroxyd aufbewahrt. Beim Liegen an der Luft färben sie sich bald gelb, dabei teils in das im folgenden erwähnte basische Salz übergehend. Auch mit Wasser oder schon durch die Feuchtigkeit der Tonplatte tritt unter Bildung des basischen Salzes Gelbfärbung ein. So bleibt für das Wismutchloridthiopyrin als einziges Lösungsmittel salzsäurehaltiger Alkohol, in allen anderen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Für sich erhitzt, zeigt es bei 144° glatten Schmelzpunkt. Zur Wismutbestimmung wurde die Substanz mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr zerstört.

Wismutbestimmung als Sulfid:

1,0880 Substanz ergaben 0,3902 Bi_2S_3.

Gefunden:	Berechnet:
29,14 % Bi.	28,83 % Bi.

Wismutbestimmung als Oxyd:

1,3444 Substanz ergaben 0,4286 Bi_2O_3.

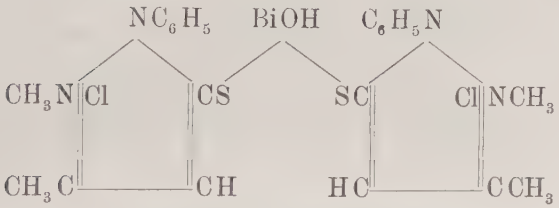
Gefunden:	Berechnet:
28,59 % Bi.	28,83 % Bi.

Chlorbestimmung nach Carius:
0,7534 Substanz ergaben 0,4456 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
14,62 % Cl.	14,71 % Cl.

Basisch Wismutchloridthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2BiCl_2OH$. Mol. Gew. 704,69.



Der Körper entsteht leicht aus dem vorigen durch direkte Einwirkung von Wasser auf die trockene Substanz. In schönen leichten Flocken erhält man ihn beim Eingießen einer salzsauren Lösung des ersteren in viel Wasser. Abfiltriert und auf Ton getrocknet, bildet er ein voluminöses amorphes orangegelbes Pulver, das an der Luft beständig ist. Außer in verdünnter Salzsäure, die ihn wieder in das neutrale Salz verwandelt, ist der Körper in keinem anderen Lösungsmittel löslich. Für sich erhitzt, färbt er sich bei 149 ° blutrot, schäumt bei 152 ° auf, um bei 158 ° zu schmelzen. Zur Wismutbestimmung wurde die Substanz im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure zerstört.

Wismutbestimmung als Sulfid:
1,4820 Substanz ergaben 0,5462 Bi_2S_3.

Gefunden:	Berechnet:
29,95 % Bi.	29,59 % Bi.

Wismutbestimmung als Oxyd:
1,1202 Substanz ergaben 0,3714 Bi_2O_3.

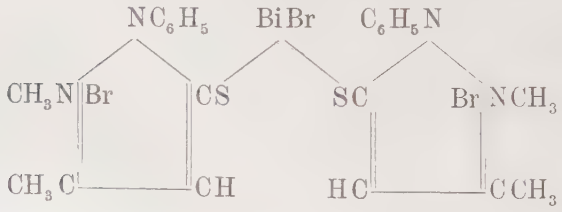
Gefunden:	Berechnet:
29,73 % Bi.	29,59 % Bi.

Chlorbestimmung nach Carius:
0,8564 Substanz ergaben 0,3424 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
9,89 % Cl.	10,06 % Cl.

Wismutbromidthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2BiBr_3$. Mol. Gew. 856,66.



Eine Lösung von Wismutbromid in alkoholischer Bromwasserstoffsäure und Alkohol und eine mit etwas alkoholischer Bromwasserstoffsäure angesäuerte alkoholische Thiopyrinlösung wurden gemischt und im Vakuum zur Kristallisation gestellt. Thiopyrinlösung wurde im Überschuß angewendet. Nach kurzer Zeit

schon hatte sich das gebildete Wismutbromidthiopyrin in gelben Kristallen abgeschieden, die von der Flüssigkeit getrennt und zur Reinigung nochmals aus bromwasserstoffhaltigem Alkohol umkristallisiert wurden. Der Körper bildet gelbe Nädelchen, die bei 190° zu einer klaren gelben Flüssigkeit schmelzen. Thiopyrinchloroformlösung mit überschüssigem Wismutbromid gekocht, scheidet den Körper als gelbrotes Öl ab, das durch Behandeln mit einem scharfen Glasstabe unter trockenem Äther leicht fest wird. Das Wismutbromidthiopyrin ist, außer in bromwasserstoffhaltigem Alkohol, in allen Lösungsmitteln unlöslich, warmes Chloroform löst Spuren.

Zur Analyse wurde die Substanz mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr zerstört.

Wismutbestimmung als Sulfid:
0,6600 Substanz ergaben 0,2000 Bi_2S_3.

Gefunden:	Berechnet:
24,62 % Bi.	24,34 % Bi.

Wismutbestimmung als Oxyd:
0,6082 Substanz ergaben 0,1664 Bi_2O_3.

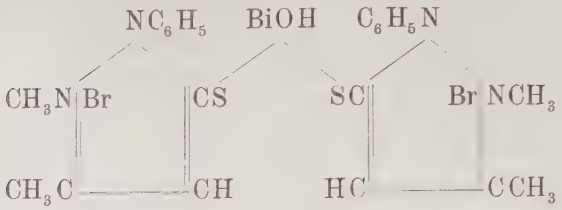
Gefunden:	Berechnet:
24,54 % Bi.	24,34 % Bi.

Brombestimmung nach Carius:
0,4558 Substanz ergaben 0,3050 AgBr.

Gefunden:	Berechnet:
28,48 % Br.	28,00 % Br.

Basisch Wismutbromidthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2BiBr_2OH$. Mol. Gew. 793,71.



Bringt man Wismutbromidthiopyrin oder die bromwasserstoffsaure Lösung desselben mit Wasser zusammen, so tritt unter Farbenumschlag — die zitronengelbe Farbe geht in orangegelb über — Bildung des basischen Salzes ein. Vorteilhaft verfährt man derart, daß man die bromwasserstoffsaure Lösung in viel Wasser eingießt. Die orangegelben Flocken werden abfiltriert, gewaschen und auf Ton getrocknet. Der Körper bildet dann ein voluminöses amorphes Pulver, das, für sich erhitzt, sich bei 154° rot färbt, bei 189° aufschäumt, um bei 199° zu einer klaren, roten Flüssigkeit zu schmelzen. Es ist in allen Lösungsmitteln unlöslich. Zur Analyse wurde die Substanz im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure zerstört.

Wismutbestimmung als Sulfid:
0,5080 Substanz ergaben 0,1666 Bi_2S_3.

Gefunden:	Berechnet:
26,65 % Bi.	26,27 % Bi.

Wismutbestimmung als Oxyd:
0,6008 Substanz ergaben 0,1764 Bi_2O_3.

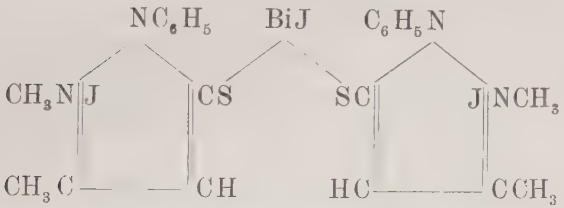
Gefunden:	Berechnet:
26,33 % Bi.	26,27 % Bi.

Brombestimmung nach Carius:
0,2878 Substanz ergaben 0,1346 AgBr.

Gefunden:	Berechnet:
19,90 % Br.	20,15 % Br.

Wismutjodidthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2BiJ_3$. Mol. Gew. 997,75.



Wismutjodid wurde mit überschüssiger Thiopyrinchloroformlösung einige Zeit am Rückflußkühler gekocht. Das am Boden des Gefäßes abgeschiedene blutrote Öl wurde von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit warmem Chloroform — zur Entfernung des darin noch enthaltenen Thiopyrins — noch einige Zeit geschüttelt und im Vakuum über Paraffin vom Reste des Chloroforms befreit. Mit dem Glasstabe unter trockenem Äther gerieben, wird es leicht fest und bildet dann ein blutrotes, anscheinend mikrokristallinisches Pulver. An der Luft wird es bald feucht, überhaupt ist es, wie die anderen Halogenwismutthiopyrine, gegen Feuchtig-

keit sehr empfindlich, dabei in das scharlachrote basische Salz übergehend. In Jodwasserstoffsäure oder in stark jodwasserstoffsäurehaltigem Alkohol ist es löslich, ist aber dann nicht mehr zu fassen.

In Chloroform löst es sich in der Wärme etwas auf, in allen anderen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Für sich erhitzt, schmilzt es bei 110° glatt zu einer blutroten Flüssigkeit. Zur Metallbestimmung wurde die Substanz mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr zerstört.

Wismutbestimmung als Sulfid:

0,7714 Substanz ergaben 0,1968 Bi_2S_3.

Gefunden:	Berechnet:
20,73 % Bi.	20,91 % Bi.

Wismutbestimmung als Oxyd:

0,5708 Substanz ergaben 0,1322 Bi_2O_3.

Gefunden:	Berechnet:
20,77 % Bi.	20,91 % Bi.

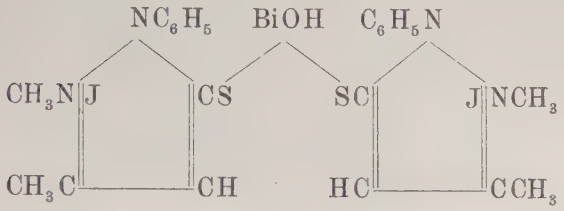
Jodbestimmung nach Carius:

0,4528 Substanz ergaben 0,3226 AgJ.

Gefunden:	Berechnet:
38,49 % J.	38,16 % J.

Basisch Wismutjodidthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2BiJ_2OH$. Mol. Gew. 887,79.



Der Körper entsteht aus dem vorigen durch direktes Zusammenbringen der trockenen Substanz mit Wasser oder durch Eingießen der mit verdünnter Jodwasserstoffsäure hergestellten Lösung am besten in viel Wasser. Das Salz fällt dann als amorphes, prachtvoll scharlachrotes Pulver aus. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. An der Luft ist es absolut beständig. Es ist in allen Lösungsmitteln unlöslich. Für sich erhitzt, schäumt es bei 160° auf, um bei 171° zu einer scharlachroten Flüssigkeit zu schmelzen. Zur Metallbestimmung wurde der Körper mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr zerstört.

Wismutbestimmung als Sulfid:

I. 1,4338 Substanz ergaben 0,4112 Bi_2S_3,

II. 1,3276 Substanz ergaben 0,3906 Bi_2S_3.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 23,30 % Bi,	23,48 % Bi.
bei II. 23,91 % Bi.	

Bestimmung II. wurde aufgelöst und weiter als Oxyd bestimmt.

1,3276 Substanz ergaben 0,3496 Bi_2O_3.

Gefunden:	Berechnet:
23,62 % Bi.	23,48 % Bi.

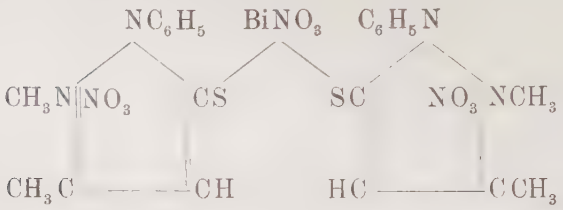
Jodbestimmung nach Carius:

1,2592 Substanz ergaben 0,6622 AgJ.

Gefunden:	Berechnet:
28,45 % J.	28,59 % J.

Salpetersaures Wismutthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2Bi(NO_3)_3$. Mol. Gew. 802,9.



Salpetersaures Wismut wurde unter Chloroform zerrieben und dann am Rückflußkühler mit Thiopyrinchloroformlösung im Überschuß behandelt. Schon nach kurzer Zeit hatte sich der Körper als gelbrotes Öl abgeschieden. Es wurde von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit warmem Chloroform vom mitgeführten Thiopyrin und im Vakuum über Paraffin vom zurückgehaltenen Chloroform befreit und dann unter trockenem Äther mit scharfem Glasstab festgerieben. Der Körper stellt so ein gelbrotes, hygroskopisches Kristallpulver

dar. In Wasser ist es leicht löslich und geht dann in die basische Form über, erstens bewiesen durch die saure Reaktion, die auch die Lösung des basisch salpetersauren Wismutthiopyrins zeigt, dann auch durch die der letzteren eigene feurig purpurrote Farbe. Auch Alkohol löst es mit schön roter Farbe, indem durch den Wassergehalt des Alkohols das basische Salz entsteht. Eine Lösung des Körpers in 90%igem Alkohol beispielsweise ist ebenfalls purpurrot gefärbt und zeigt saure Reaktion.

In Chloroform, Ligroin und Toluol ist der Körper etwas löslich. Für sich erhitzt, schmilzt er glatt bei 144° zu einer gelbroten Flüssigkeit. Er wurde zur Metallanalyse im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure zerstört.

Wismutbestimmung als Sulfid:

0,5608 Substanz ergaben 0,1772 Bi_2S_3.

Gefunden:	Berechnet:
25,67% Bi.	25,97% Bi.

Wismutbestimmung als Oxyd:

0,6702 Substanz ergaben 0,1876 Bi_2O_3.

Gefunden:	Berechnet:
25,10% Bi.	25,97% Bi.

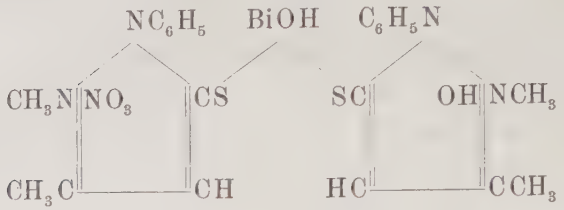
Schwefelbestimmung nach Carius:

0,6930 Substanz ergaben 0,3926 $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
7,78% S.	7,99% S.

Basisch salpetersaures Wismutthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2BiNO_3(OH)_2$. Mol. Gew. 713,0.



Wie schon erwähnt, entsteht der Körper leicht aus dem vorigen durch Einwirkung von Wasser. Bequemer ist er zu erhalten durch Kochen einer wässerigen Thiopyrinlösung mit basisch salpetersaurem Wismut, im Überschuß verwendet. Die leuchtend purpurrote Lösung wird abfiltriert, bis zur vollständigen Klärung — sie führt gern noch basisch salpetersaures Wismut mit — einige Zeit stehen gelassen und nach nochmaligem Filtrieren auf dem Wasserbad eingedunstet. Es hinterbleibt ein purpurrotes Glas, das leicht in kleinen Lamellen von der Unterlage abspringt. Kristallisiert ist es nicht, obschon die Lamellen bei weniger genauer Betrachtung das Aussehen von Kristallen vortäuschen. An der Luft zerfließt es leicht. In Wasser löst es sich spielend mit purpurroter Farbe, die beim Zusatz von Essigsäure in hellgelb umschlägt.

Die wässerige Lösung reagiert sauer, sie färbt purpurrot, läßt sich aber durch Wasser leicht auswaschen, haftet also nicht an der Faser. Auch in Alkohol ist der Körper leicht löslich. In Chloroform, Ligroin und Toluol ist er etwas löslich. Sein Schmelzpunkt liegt

zwischen 58° und 61°. Zur Metallbestimmung wurde die Substanz im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure zerstört.

Wismutbestimmung als Sulfid:

1,4556 Substanz ergaben 0,5306 Bi_2S_3.

Gefunden:	Berechnet:
29,62 % Bi.	29,25 % Bi.

Wismutbestimmung als Oxyd:

1,3628 Substanz ergaben 0,4412 Bi_2O_3.

Gefunden:	Berechnet:
29,03 % Bi.	29,25 % Bi.

Schwefelbestimmung nach Carius:

I. 0,7342 Substanz ergaben 0,4872 $BaSO_4$,
II. 0,4146 Substanz ergaben 0,2730 $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 9,11 % S. bei II. 9,04 % S.	8,99 % S.

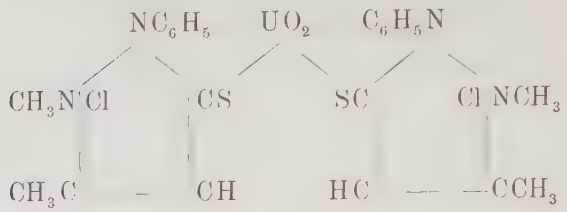
Versuche mit Metallen der VI. Gruppe des periodischen Systems.

Salzbildendes Verhalten gegen Thiopyrin.

Positiv:	Negativ:
Ur.	Cr, S.

Uranylchloridthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2UO_2Cl_2$. Mol. Gew. 749,19.



Uranylchlorid wurde in absolut alkoholischer Salzsäure gelöst und einer absolut alkoholischen Thiopyrinlösung, die ebenfalls mit einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure angesäuert wurde, zugesetzt. Das Thiopyrin befand sich hierbei im Überschuß. Die schon nach kurzer Zeit ausgeschiedenen Kristalle wurden auf dem Filter gesammelt, mit verdünnter, absolut alkoholischer Salzsäure und dann mit absolutem Alkohol nachgewaschen und getrocknet. In reichlich verdünnter, absolut alkoholischer Salzsäure kalt gelöst und im Schwefelsäurevakuum eingedunstet, lassen sich schöne, goldgelbe Schuppen erhalten. Zur Entfernung der anhaftenden Salzsäure müssen sie einige Zeit über Kalihydrat getrocknet werden. An der Luft beständig, sind sie, wie das Uranylchlorid, in Wasser zersetzlich. Sie sind löslich in absolutem Alkohol, leichter in salzsäurehaltigem, unlöslich in Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln. Für sich im Schmelzröhrchen erhitzt, zersetzen sie sich bei 209°.

Zur Analyse wurde die organische Substanz mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr zerstört.

Uranbestimmung als UO_2:

I. 0,7970 Substanz ergaben 0,2854 UO_2,
II. 0,4068 Substanz ergaben 0,1476 UO_2.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 35,81 % UO_2,	36,08 % UO_2.
bei II. 36,28 % UO_2.	

Auf Chromsalze, wie $CrCl_3 + 6H_2O$, $Cr_2(SO_4)_3$, sowie auf Kalium- und Natrium-Mono- und -dichromat, war Thiopyrin ohne Einwirkung, auch ließ sich mit Schwefelmonochlorid S_2Cl_2 keine Verbindung erhalten.

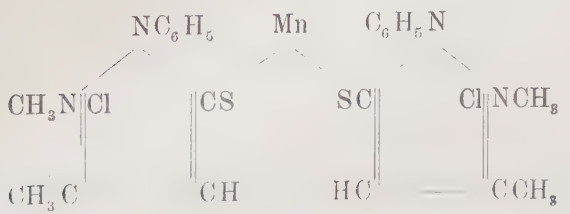
Versuche mit Metallen der VII. Gruppe des periodischen Systems.

Salzbildendes Verhalten gegen Thiopyrin.

Positiv:	Negativ:
Mangan	—

Manganochloridthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2MnCl_2$. Mol. Gew. 534,19.



Eine Lösung von Manganchlorid in verdünnter alkoholischer Salzsäure wurde einer alkoholischen Thiopyrinlösung zugesetzt und zur Kristallisation beiseite gestellt. Aus der blaßrosa gefärbten Mutterlauge hatten sich nach einigen Tagen wohl ausgebildete, derbe, seegrüne Kristalle ausgeschieden. Sie wurden durch nochmaliges Auflösen in salzsäurehaltigem Alkohol gereinigt und unter vermindertem Druck über H_2SO_4 in prachtvollen, meßbaren, seegrünen Kristallen erhalten. Zur Entfernung noch anhaftender Salzsäure wurden sie einige Zeit über Kalihydrat aufbewahrt. Sie sind in Wasser leicht löslich, waren aber hieraus nicht so schön kristallisiert zu erhalten, wie aus salzsäurehaltigem Alkohol. In Chloroform sind sie in Spuren löslich, in Ligroin, Toluol, Benzol u. a. sind sie unlöslich. Bei 181° schmelzen sie glatt zu einer klaren, blaßgrünen Flüssigkeit. Zur Analyse wurde die Substanz mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr zerstört.

Manganbestimmung als Mn_3O_4:

I. 0,7278 Substanz ergaben 0,1008 Mn_3O_4,
II. 0,8258 Substanz ergaben 0,1134 Mn_3O_4.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 9,98 % Mn,	10,29 % Mn.
bei II. 9,89 % Mn.	

Chlorbestimmung nach Carius:

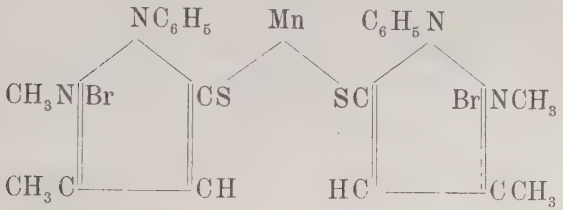
0,3002 Substanz ergaben 0,1628 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
13,41 % Cl.	13,27 % Cl.

Siehe auch Tafel IV der Kristallbestimmungen.

Manganobromidthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2MnBr_2$. Mol. Gew. 623,2.



Die Darstellung des Manganobromidthiopyrins geschah analog dem vorigen. Manganobromid wurde in verdünnter alkoholischer Bromwasserstoffsäure gelöst und mit alkoholischer Thiopyrinlösung im Überschuß versetzt. Die blaßrosa gefärbte Flüssigkeit wurde zur Kristallisation beiseite gestellt. Zur Reinigung wurden die ausgeschiedenen Kristalle in reichlich verdünnter alkoholischer Bromwasserstoffsäure gelöst und im Schwefelsäurevakuum in prachtvollen meßbaren Kristallen erhalten. Zur Befreiung von anhaftender Bromwasserstoffsäure wurden sie einige Tage über KOH aufbewahrt. In der Kristallform denen des Manganochloridthiopyrins gleich, sind sie von diesen durch ihre Farbe, ein grelles Kanariengrüngelb, unterschieden. Sie sind löslich in Alkohol, leichter in bromwasserstoffhaltigem, sehr leicht in Wasser, ohne daraus gut zu kristallisieren. Chloroform löst Spuren, in Äther, Toluol, Ligroin u. a. sind sie unlöslich. Sie sind, im Verhältnis zu denen des Chlorides, von geringer Widerstandsfähigkeit und verlieren auch ihre spiegelnden Flächen schon nach einigen Tagen. Für sich erhitzt, schmelzen sie bei

154° glatt zu einer klaren, blaß gelbgrünen Flüssigkeit. Zur Analyse wurde die Substanz mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr zerstört.

Manganbestimmung als Mn_3O_4:

I. 0,4250 Substanz ergaben 0,0508 Mn_3O_4,
II. 0,8022 Substanz ergaben 0,0952 Mn_3O_4.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 8,61 % Mn, bei II. 8,55 % Mn.	8,83 % Mn.

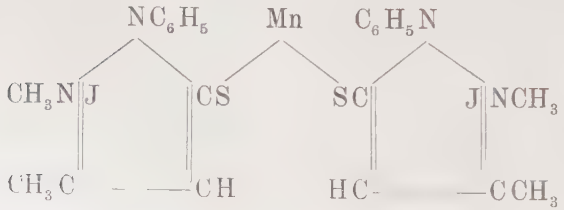
Brombestimmung nach Carius.

0,4114 Substanz ergaben 0,2506 AgBr.

Gefunden:	Berechnet:
25,92 % Br.	25,66 % Br.

Manganojodidthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2MnJ_2$. Mol. Gew. 716,98.



Der Körper bildet sich bei Zusammenbringen einer alkoholischen Thiopyrinlösung mit einer jodwasserstoffsauren alkoholischen Lösung von Manganojodid nach kurzer Zeit in gelbweißen Blättchen. Sie wurden auf

Ton getrocknet, zeigten sich wenig widerstandsfähig und zerfielen schon bei leichter Berührung. Sie wurden aus Alkohol, dem etwas farblose Jodwasserstoffsäure zugesetzt war, umkristallisiert und über Kaliumhydroxyd in Schleicher und Schüllschen Filtrierpapierschälchen getrocknet. An der Luft färben sie sich durch ausscheidendes Jod bald dunkel. In Wasser und Alkohol sind sie, besonders bei Zusatz von Jodwasserstoffsäure, leicht löslich, heißes Chloroform löst Spuren, in Äther, Ligroin, Toluol u. a. sind sie unlöslich. Für sich im Schmelzröhrchen erhitzt, färben sie sich bei 171° braun, um bei 174° zu einer klaren, braunen Flüssigkeit zu schmelzen. Zur Analyse wurde die Substanz im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure zerstört.

Manganbestimmung als Mn_3O_4:

I. 0,9812 Substanz ergaben 0,1028 Mn_3O_4,
II. 1,1104 Substanz ergaben 0,1220 Mn_3O_4.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 7,55 % Mn, bei II. 7,92 % Mn.	7,67 % Mn.

Jodbestimmung nach Carius:

0,2998 Substanz ergaben 0,1966 AgJ.

Gefunden:	Berechnet:
35,43 % J.	35,38 % J.

Versuche mit Metallen der VIII. Gruppe des periodischen Systems.

Salzbildendes Verhalten gegen Thiopyrin.

Positiv:	Negativ:
Ni,	Fe.
Co,	
Pt.	

Versuche mit Nickel.

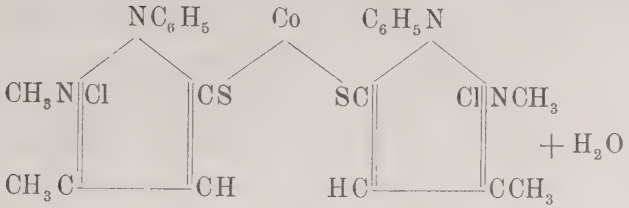
Obschon es nicht möglich war, ein wohlausgebildetes Nickelsalz zu isolieren, so mögen doch die angestellten Versuche hier Erwähnung finden, durch die unzweifelhaft ein salzbildendes Verhalten des Thiopyrins gegen Nickelverbindungen festgestellt ist. Kocht man Thiopyrinchloroformlösung längere Zeit am Rückflußkühler mit überschüssigem Nickelchlorid, so wird ein Teil des letzteren von der Thiopyrinchloroformlösung mit schmutzig tiefgrüner Farbe aufgenommen. Filtriert man nun ab und versetzt die grüne Lösung mit einer genügenden Menge trockenem Äther, so fällt das gebildete Thiopyrinnickelsalz als flockiger, dunkelgrüner Niederschlag aus. Dekantiert man nun mit Äther, gießt ab und bringt den noch stark ätherfeuchten Rückstand auf ein Filter oder auf Ton, so wird man beobachten, daß der Körper überall da, wo schon Äther abgedunstet, ist, d. h. also, wo der Körper schon mit der Luft in Berührung gekommen ist, unter Schwarzfärbung und Verflüssigung sich zersetzt.

Versuche mit Cobalt.

Cobaltochloridthiopyrin,

wasserfrei und mit 1 Mol. H_2O.

$$(C_{11}H_{12}N_2S)_2CoCl_2 + H_2O.$$



Wasserfreies Salz: Mol. Gew. 538,19.
Wasserhaltiges Salz: Mol. Gew. 556,21.

Wässerige Thiopyrinlösung wird mit wässeriger Cobaltochloridlösung im Überschuß versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort smaragdgrün und scheidet bei genügender Konzentration den Körper in feinen, lebhaft grünen, seidenartigen und aus einem Conglomerat kleiner Nädelchen bestehenden Flocken ab. Wegen ihrer leichten Löslichkeit in Wasser muß mit sehr konzentrierten Lösungen gearbeitet werden, verdünnte Lösungen scheiden erst nach längerem Stehen oder beim Einengen im Vakuum Kristalle ab. Zur Reinigung wurden die Kristalle aus wenig Wasser umkristallisiert und nicht länger, als eben notwendig, auf Ton getrocknet. Für sich im Schmelzröhrchen erhitzt, geben sie bei 160° ihr Kristallwasser ab, um bei 181° zu einer blauen Flüssigkeit zu schmelzen. Das Cobaltochloridthiopyrin ist schon in wenig Wasser mit tief smaragdgrüner Farbe

leicht löslich. Beim Verdünnen geht die Farbe der Lösung durch blaßgrün in rosa über, eine allen Thiopyrincobaltverbindungen gemeinsame Komplementärfarbenerscheinung. In Alkohol ist der Körper mit tief lasurblauer Farbe leicht löslich und läßt sich aus ihm in schönen Blättchen von gleicher Farbe wasserfrei erhalten. Bei Zusatz von etwas Salzsäure kristallisiert er unter vermindertem Druck in zentimetergroßen, wenig widerstandsfähigen lasurblauen Platten, die bei 181° glatt zu einer ebenso gefärbten Flüssigkeit schmelzen. In Chloroform sind sie etwas löslich, in Äther, Toluol, Benzol u. a. sind sie unlöslich. Wasserhaltiges Cobaltochloridthiopyrin verliert sein Kristallwasser schon beim längeren Liegen an der Luft, leicht im Schwefelsäurevakuum oder im Wasserschrank. Beim Trocknen nimmt es die dem wasserfreien Salz eigene Blaufärbung an, die beim Befeuchten mit Wasser sofort wieder in grün umschlägt. Zur Metallanalyse wurde die organische Substanz mit konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd zerstört.

Cobaltbestimmung als Metall
aus der wasserhaltigen Substanz:

I. 0,4128 Substanz ergaben 0,0454 Co,
II. 0,6004 Substanz ergaben 0,0654 Co.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 11,02 % Co,	10,61 % Co.
bei II. 10,89 % Co.	

Wasserbestimmung:
1,4096 Substanz = 0,0528 Wasserverlust.

Gefunden:	Berechnet:
3,75 % H_2O.	3,24 % H_2O.

Chlorbestimmung nach Carius
aus der wasserhaltigen Substanz:
0,3888 Substanz ergaben 0,2012 AgCl.

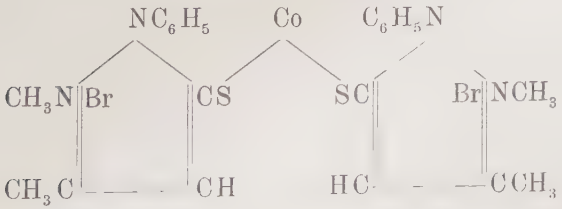
Gefunden:	Berechnet:
12,80 % Cl.	12,75 % Cl.

Chlorbestimmung nach Carius
aus der wasserfreien, aus schwach salzsäurehaltigem Alkohol kristallisierten Substanz:
0,8493 Substanz ergaben 0,4462 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
12,99 % Cl.	13,18 % Cl.

Cobaltobromidthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2CoBr_2$. Mol. Gew. 627,20.



Thiopyrin wurde in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Cobaltobromid im Überschuß versetzt. Die Lösung färbt sich nicht wie beim Cobalto-

chloridthiopyrin blau, sondern saftgrün und scheidet das gebildete Cobaltobromidthiopyrin in hell-saftgrünen feinen Nädelchen aus. Sie wurden von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und zur Reinigung aus Alkohol umkristallisiert. Für sich im Schmelzröhrchen erhitzt, schmelzen sie glatt bei 244° zu einer klaren saftgrünen Flüssigkeit. In Wasser sind sie, wenn auch nicht in gleichem Maße wie das Cobaltochloridthiopyrin, leichtlöslich, beim Verdünnen geht die saftgrüne Farbe durch blaugrün in rosa über. Alkohol löst sie, wie erwähnt, mit grüner Farbe, Chloroform nimmt Spuren, Äther, Benzol u. a. nehmen nichts auf. Große Kristalle, wie beim Chlorid, konnten aus reinem oder mit Bromwasserstoffsäure angesäuertem Alkohol weder bei gewöhnlichem noch bei vermindertem Druck erzielt werden. Zur Metallanalyse wurde die Substanz mit konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd zerstört.

Cobaltbestimmung als Metall:

I. 0,4820 Substanz ergaben 0,0480 Co,
II. 0,9106 Substanz ergaben 0,0890 Co.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 9,96 % Co, bei II. 9,77 % Co.	9,41 % Co.

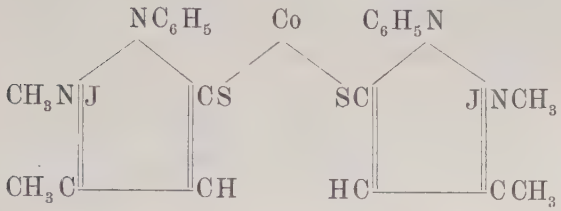
Brombestimmung nach Carius:

0,3122 Substanz ergaben 0,1882 AgBr.

Gefunden:	Berechnet:
25,65 % Br.	25,50 % Br.

Cobaltojodidthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2CoJ_2$. Mol. Gew. 720,98.



Alkoholische Cobaltojodidlösung wurde im Überschuß einer alkoholischen Thiopyrinlösung zugefügt. Es entsteht sofort eine dunkelsaftgrüne Lösung, aus der nach einigem Stehen das Doppelsalz in ebenso gefärbten großen Nadeln anschießt. Sie wurden auf Ton gesammelt und zur Reinigung aus Alkohol umkristallisiert. Sie lösen sich in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe, die bei weiterem Wasserzusatz in rosa umschlägt. Chloroform nimmt Spuren, Äther, Toluol, Benzol u. a. nehmen nichts auf. Die Kristalle schmelzen bei 102° glatt zu einer klaren, dunkelgrünen Flüssigkeit.

Der Körper läßt sich auch durch längeres Kochen von Thiopyrinchloroformlösung mit überschüssigem Cobaltojodid erhalten. Die abfiltrierte Flüssigkeit scheidet sich bald in zwei Schichten, die obere, eine ganz schwache Chloroformlösung des sich unten als Öl absetzenden Cobaltojodidthiopyrins. Es wird von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit Äther überschichtet und ist bald zu dicken Kristallnadeln erstarrt. Dem Cobaltochloridthiopyrin ähnliche große Kristalle

konnten weder aus reinem noch aus jodwasserstoffsäurehaltigem Alkohol unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck erzielt werden.

Zur Metallbestimmung wurde die Substanz mit konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd zerstört.

Cobaltbestimmung als Metall:

I. 0,8882 Substanz ergaben 0,0774 Co,
II. 1,4106 Substanz ergaben 0,1178 Co.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 8,71 % Co,	8,18 % Co.
bei II. 8,35 % Co.	

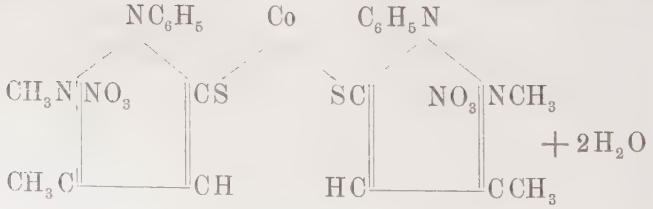
Jodbestimmung nach Carius:

0,3086 Substanz ergaben 0,1998 AgJ.

Gefunden:	Berechnet:
34,98 % J.	35,19 % J.

Cobaltnitratthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2Co(NO_3)_2 + 2H_2O$. Mol. Gew. 627,39.



Das Cobaltnitratthiopyrin bildet sich leicht beim Zusammenbringen der wässerigen Lösungen der beiden Komponenten. Es ist neben dem Kupferchlorid-

thiopyrin wohl die am schönsten kristallisierte Thiopyrinmetallverbindung. Vorteilhaft verdünnt man die entstandene grüne Lösung stark mit Wasser und stellt dann an der Luft oder im Schwefelsäurevakuum zur Kristallisation. Nach einiger Zeit scheidet sich der Körper in prachtvollen großen Kristallen von durchsichtig saftgrüner Färbung aus. Sie wurden auf Ton nicht länger als eben nötig getrocknet und zeigten bei 121° glatten Schmelzpunkt. Bei 94° wurde Aufschäumen beobachtet, was auf Kristallwasser schließen ließ und sich durch die Analyse auch bestätigte. Beim Liegen an der Luft verliert das Cobaltnitratthiopyrin sein Kristallwasser, schneller im Schwefelsäurevakuum oder beim Erhitzen im Wasserschrank, wobei die dunkelsaftgrüne Farbe einem lebhaften Malachitgrün weicht. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, bei stärkerer Verdünnung mit Wasser geht die grüne Farbe der Lösung wie bei den anderen Cobaltthiopyrinverbindungen in rosa über. In Chloroform ist es kaum löslich, in Äther, Benzol und ähnlichen ist es unlöslich. Aus Alkohol kristallisiert es wasserfrei in malachitgrünen Nadeln.

Zur Metallanalyse wurde die organische Substanz mit konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd zerstört.

Cobaltbestimmung als Metall:

I. 0,5454 Substanz ergaben 0,0528 Co,
II. 0,6160 Substanz ergaben 0,0598 Co.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 9,68 % Co,	9,40 % Co.
bei II. 9,71 % Co.	

Schwefelbestimmung nach Carius:

0,4508 Substanz ergaben 0,3434 $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
10,46 % S.	10,22 % S.

Wasserbestimmung:

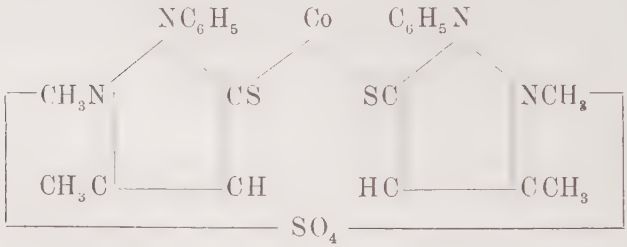
0,9332 Substanz = 0,0564 Wasserverlust.

Gefunden:	Berechnet:
6,04 % H_2O.	5,74 % H_2O.

Siehe auch die Tafel V der Kristallbestimmungen.

Cobaltsulfatthiopyrin.

$\cdot(C_{11}H_{12}N_2S)\,CoSO_4$. Mol. Gew. 563,34.



Cobaltsulfat wurde in wenig Wasser gelöst, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und ungefähr der zehnfachen Menge absolutem Alkohol versetzt und dieser blauroten Lösung eine alkoholische Thiopyrinlösung zugefügt, so, daß das Cobaltsulfat im Überschuß blieb. Die entstandene grüngefärbte Lösung wurde im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure zur Kristallisation gestellt, wobei sich schon nach kurzer Zeit igelig gruppierte malachitgrüne Nadeln ausschieden.

Sie wurden durch Umkristallisation aus Alkohol gereinigt und schmolzen so, für sich erhitzt, glatt bei 222° zu einer klaren bläulich-grünen Flüssigkeit. Sie sind auch aus der Alkohollösung durch Äther, wenn auch weniger schön, kristallisiert fällbar. In Wasser und Alkohol lösen sie sich leicht, in Chloroform in Spuren, in Ligroin, Toluol u. a. sind sie unlöslich. Zur Metallbestimmung wurde die Substanz mit konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd zerstört.

Cobaltbestimmung als Metall:

I. 0,5664 Substanz ergaben 0,0558 Co,
II. 0,8330 Substanz ergaben 0,0864 Co.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 9,85 % Co,	10,47 % Co.
bei II. 10,37 % Co.	

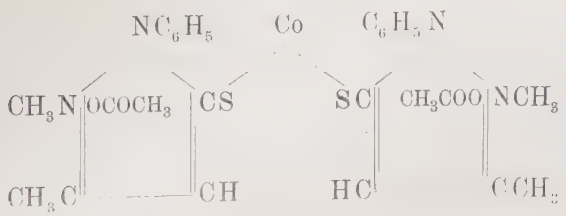
Schwefelbestimmung nach Carius:

0,3252 Substanz ergaben 0,4134 $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
17,45 % S.	17,07 % S.

Cobaltacetatthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2(CH_3COO)_2Co$. Mol. Gew. 585,33.



Kocht man Cobaltacetat im Überschuß längere Zeit am Rückflußkühler mit Thiopyrinchloroformlösung und filtriert dann vom unverbrauchten Cobaltacetat ab, so erhält man eine anfänglich klare, dann sich aber sehr schnell trübende Lösung des gebildeten Cobaltacetatthiopyrins in Chloroform. Nach kurzer Zeit klärt sich die Lösung wieder vollständig und scheidet am Boden den Körper als Öl ab, die überstehende Flüssigkeit ist eine schwache Lösung desselben in Chloroform. Mit einem scharfen Glasstab unter trockenem Äther zerrieben wurde der Körper nach kurzer Zeit fest. Zur Entfernung der letzten Spuren des Äthers und Chloroforms wurde er einige Zeit im Vakuum über Paraffin aufbewahrt. Er ist im Gegensatz zu den prächtig gefärbten, hier erwähnten Cobaltsalzen von unansehnlich grüner Farbe, Wasser jedoch nimmt ihn mit leuchtend grüner Farbe auf. Er besitzt außerordentlich große Hygroskopizität und leichte Löslichkeit in Wasser. In Alkohol ist er mit grüner Farbe löslich und wird durch absoluten Äther wieder ausgefällt. Chloroform nimmt beim Kochen zunächst scheinbar größere Mengen auf, läßt aber beim Abkühlen den größten Teil als Öl wieder fallen und hält nur sehr geringe Mengen in Lösung. Essigsäure, den Lösungsmitteln zugesetzt, erschwerte resp. verhinderte in allen Fällen die Kristallisation. Für sich erhitzt schmilzt der Körper bei 106° glatt zu einer klaren grünen Flüssigkeit. Zur Cobaltbestimmung wurde die Substanz mit konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd zerstört.

Cobaltbestimmung als Metall:

I. 0,8340 Substanz ergaben 0,0860 Co,
II. 0,6822 Substanz ergaben 0,0702 Co.

Gefunden:	Berechnet:
bei I. 10,31 % Co,	10,08 % Co.
bei II. 10,29 % Co.	

Schwefelbestimmung nach Carius:

0,3608 Substanz ergaben 0,2922 $BaSO_4$.

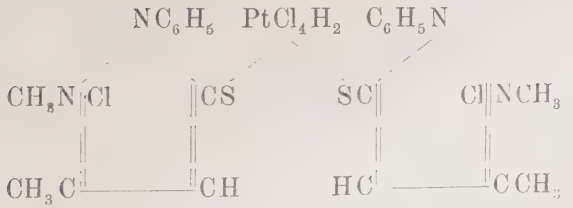
Gefunden:	Berechnet:
11,12 % S.	10,95 % S.

Platinchloridthiopyrin.

Platinchloridchlorwasserstoffthiopyrin.

$(C_{11}H_{12}N_2S)_2H_2PtCl_6 + 2\ H_2O$ oder
$(C_{11}H_{12}N_2S\,HCl)_2PtCl_4 + 2\ H_2O$.

Mol. Gew. 853,83.



Der Körper ist bereits von Michaelis und Bindewald[1] durch tropfenweisen Zusatz von konzentrierter Platinchloridlösung zu einer Lösung von Thiopyrin in verdünnter Salzsäure als voluminöser

[1] Annalen 320, 11.

braunroter Niederschlag gewonnen worden. Abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, schmilzt er bei 215° unter Zersetzung. Er enthält 2 Mol. Kristallwasser. Ein geeignetes Lösungsmittel konnte für ihn nicht gefunden werden.

Platinbestimmung als Metall
aus dem wasserfreien Salz:

0,2444 Substanz ergaben 0,0580 Pt.

Gefunden:	Berechnet:
23,77 % Pt.	23,79 % Pt.

Wasserbestimmung:

0,5022 Substanz = 0,0232 Wasserverlust.

Gefunden:	Berechnet:
4,62 % H_2O.	4,22 % H_2O.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, für die wertvollen Ratschläge, sowie für das stets bezeugte Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Ludwig Salfeld, bin geboren zu Mainz am 4. September 1880 als Sohn des Großherzogl. hessischen Rabbiners Dr. phil. Siegmund Salfeld. Ich besuchte das Gymnasium zu Mainz bis zum Frühjahr 1897, dann habe ich mich der Apothekerlaufbahn zugewandt. Im November 1904 legte ich an der Universität Bonn die Staatsprüfung als Apotheker, im Frühjahr 1905 das chemische Verbandsexamen ab. Vom Sommersemester 1905 bis Sommersemester 1909 studierte ich in Rostock, wo ich vorliegende Arbeit ausführte.

Die in dieser Arbeit enthaltenen Kristallbestimmungen verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. phil. Konrad Schenk, Assistent am mineralogischen Institut der Universität. Ich möchte ihm an dieser Stelle für seine Bemühungen herzlich danken.

Kupferchloridthiopyrin

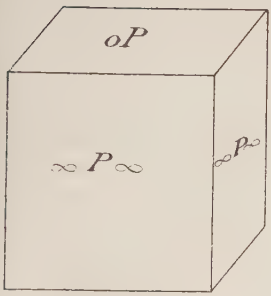
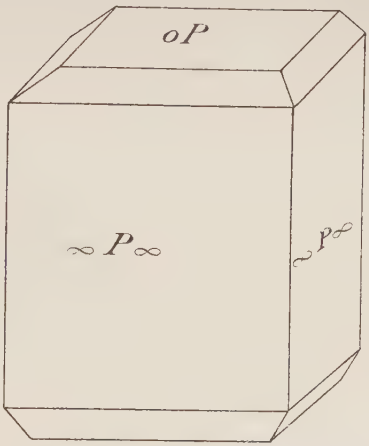


Fig. 1.

Fig. 2.



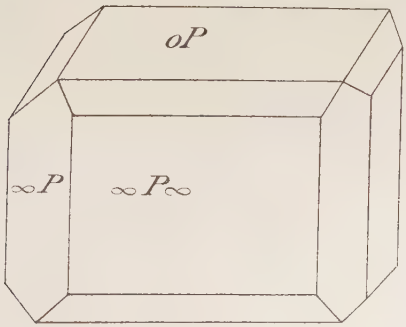
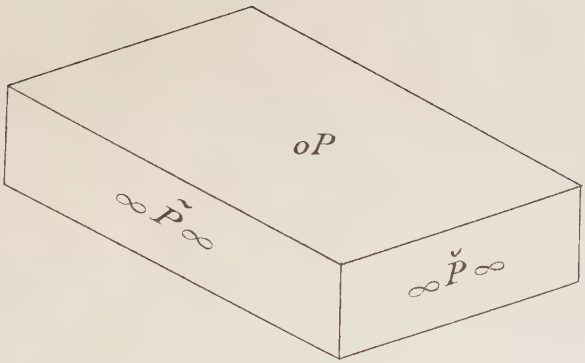


Fig. 3.

Das Kupfersalz kristallisiert der äußeren Form nach quadratisch. Stets tritt Basis und Deuteroprisma auf. (Figur 1.) Häufig sind die Kanten zwischen den Deuteroprismen durch ein Protoprisma abgestumpft. Die die Basis begrenzenden Kanten sind oft durch eine Deuteropyramide abgestumpft. (Figur 2.) Oft auch tritt Kombination von Basis, Deuteroprisma, Deuteropyramide und Protoprisma auf. (Figur 3.)

Zinknitratthiopyrin



Das Zinksalz kristallisiert nach Form und optischen Eigenschaften — schiefe Auslöschung nach allen Seiten — triklin. Die einzigen auftretenden Formen sind Basis und Makro- und Brachypinakoid. Die Spaltbarkeit ist dreifach, am besten nach der Basis, weniger gut nach beiden Pinakoiden. Der Kristallhabitus ist stets taflig.

Cadmiumnitratthiopyrin

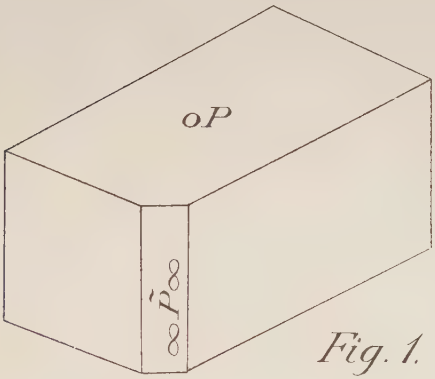


Fig. 1.

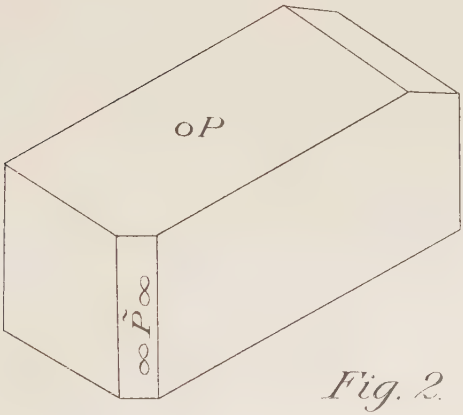


Fig. 2.

Das Cadmiumsalz kristallisiert sowohl nach seiner äußeren Form als auch nach seinen optischen Eigenschaften — schiefe Auslöschung nach allen Seiten — triklin. Neben der stark ausgebildeten Basis und dem Prisma tritt stets ein untergeordneteres Makropinakoid auf. Bisweilen tritt auch eine Pyramidenfläche auf. (Figur 2.) Die Kristalle besitzen doppelte Spaltbarkeit nach der Basis und einem Prisma.

Manganchloridthiopyrin
und
Manganbromidthiopyrin

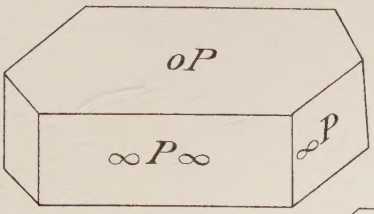


Fig. 1.

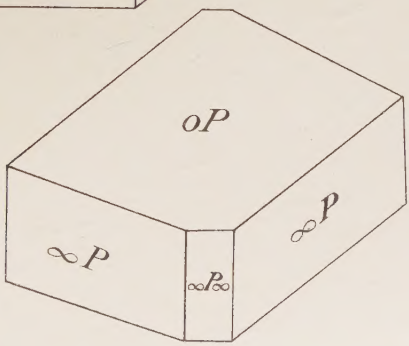


Fig. 2.

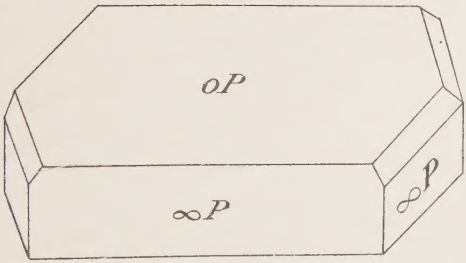
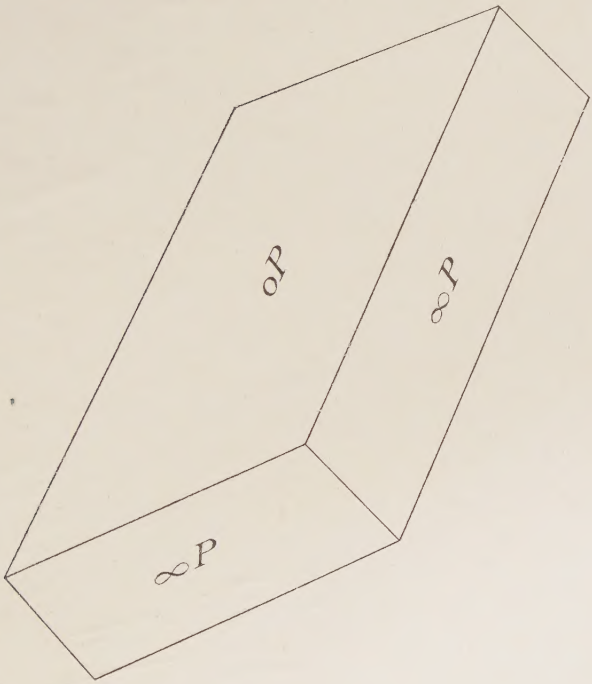


Fig. 3.

Die Mangansalze kristallisieren ihrer äußeren Form nach monoklin. Stets vorhanden sind Basis, vorderes und hinteres Pinakoid und Prisma, wobei bisweilen die Pinakoide (Figur 1), bisweilen die Prismen vorherrschen. Mitunter treten auch Pyramidenflächen auf. (Figur 3.)

Cobaltnitratthiopyrin



Das Kobaltsalz kristallisiert der äußeren Form nach monoklin. Die einzig auftretende Kristallform ist die Kombination von Basis und Prisma. Der Habitus ist taflig, spaltbar nach der Basis.